

Laserspektroskopische Untersuchungen mit Femtosekunden-Zeitauflösung an
Oligothiophenen unter besonderer Berücksichtigung der Triplettzustände

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch–Astronomischen Fakultät der
Friedrich–Schiller–Universität Jena

von Diplomphysiker

Wolfgang Paa

geboren am 19. November 1968 in Gerolzhofen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Sabine Rentsch
2. Prof. Dr. Ulrich-Walter Grummt
3. Prof. Dr. Rainer Weinkauff

Tag des Rigorosums: 23.02.2001

Tag der öffentlichen Verteidigung: 19.04.2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Thiophene	5
2.2	Intersystem Crossing	8
3	Laserspektrometer	11
3.1	Lasersystem	11
3.1.1	Titan-Saphir-Oszillator	12
3.1.2	Chirped Pulse Amplification	14
3.2	Pump-Probe-Anordnung	20
3.3	Datengewinnung und -verarbeitung	21
3.3.1	Detektion mit Photodioden	22
3.3.2	Detektion mit einem optischen Vielkanalanalysator	24
4	Ergebnisse und Diskussion	27
4.1	Thiophen	27
4.1.1	Stationäre Spektren	27
4.1.2	Zeitaufgelöste Messungen bei gleicher Anregungs- und Testwellenlänge	28
4.1.3	Zeitaufgelöste Untersuchungen in anderen Spektralbereichen	31
4.2	Bithiophen	33
4.2.1	Stationäre Spektren	33

4.2.2	Kinetiken bei gleicher Anregungs- und Testwellenlänge	34
4.2.3	Zeitaufgelöste Spektren	38
4.3	Terthiophen	47
4.3.1	Stationäre Spektren	47
4.3.2	Untersuchungen des Ausbleichverhaltens	49
4.3.3	Zeitaufgelöste Spektren von Terthiophen	62
4.3.3.1	Übersichtsspektren	62
4.3.3.2	Wellenlängenabhängigkeit der Triplettbildung	63
4.3.3.3	Intensitätsabhängigkeiten von ESA und TTA	72
4.3.4	Drehimpulsänderung bei der Torsionsrelaxation	75
4.4	Quaterthiophen	77
4.4.1	Stationäre Spektren	77
4.4.2	Zeitaufgelöste Spektren	79
4.4.2.1	Messung des Ausbleichverhaltens	79
4.4.2.2	Spektral aufgelöste Messungen	81
5	Zusammenfassung	97
	Literatur	102
	Danksagung	111
	Lebenslauf	113

Kapitel 1

Einleitung

*Felix, qui potuit rerum cognoscere causas*¹
Vergil [1]

Organische Polymere sind aufgrund ihrer spezifischen Vorzüge gegenüber einkristallinen Materialien Gegenstand intensiver weltweiter experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Polymere sind unproblematisch in der Herstellung und Handhabung, da keine Reinstraumbedingungen, keine aufwendigen, teuren und energieintensiven Reinigungsverfahren verwendet werden müssen, wie z.B. bei Silizium. Sie können deshalb preiswert produziert werden. Außerdem können sie wegen ihrer amorphen Struktur prinzipiell auch auf großen und flexiblen Flächen eingesetzt werden. Abhängig von der chemischen Struktur und den Herstellungsbedingungen treten organische Polymere als Nichtleiter, metallische Leiter, oder Halbleiter auf. Daraus ergibt sich eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungsmöglichkeiten.

Die Eignung nichtleitender, organischer Polymere wird gegenwärtig auf einer Reihe unterschiedlicher Forschungsgebiete geprüft. Aktuelle Beispiele sind das Schalten von Licht mit Licht („*all-optical switching*“) in der Informationsübertragung, oder -verarbeitung [2–4] oder die Entwicklung optisch gepumpter Laser [5–7]. Für den Einsatz in der Elektronik, der Photovoltaik oder der Beleuchtungstechnik sind diese Nichtleiter jedoch ungeeignet.

Die Entwicklung von Mehrschichtsystemen und besonders die Einführung von konjugierten Doppelbindungen mit delokalisierten π -Elektronensystemen in die Polymerisationsketten ermöglichte die Synthese von quasi „maßgeschneiderten“ Materialien, deren Eigenschaften mit denen von Halbleitern und in einigen Fällen sogar mit denjenigen von metallischen Leitern vergleichbar sind [8,9]. Die großen Fortschritte in den vergangenen Jahren bei der

¹Glücklich ist, wem es gelang, die Gesetze der Welt zu erkennen.

Optimierung dieser neuartigen Stoffe – insbesondere die Ausweitung der bisher als kritisch betrachteten Lebensdauer auf teilweise über ein Jahrzehnt – führten dazu, dass eine ständig wachsende Anzahl von Produkten auf Basis von konjugierten Polymeren entweder bereits im Einsatz ist (s. u.), oder kurz vor der Markteinführung steht.

Bei den organischen Metallen werden vor allem Polypyrrole und Polyaniline als Batterie-Elektroden, Beschichtungen für elektrostatische Lautsprecher und als Ersatz für konventionelle Elektrolyte in Kondensatoren verwendet [10, 11]. Von großer wirtschaftlicher Bedeutung ist auch die Beschichtung von unedlen Metallen mit diesen Polymeren, die als Korrosionsinhibitoren dieser Oberflächen wirken [12, 13].

Das sicherlich größte Potential für die Entwicklung von elektronischen Bauelementen mit zum Teil völlig neuen physikalischen Eigenschaften zeigen die organischen Halbleiter. Hier werden vor allem substituierte Polyazetylene und Poly(*p*-Phenylenvinylene) (PPV) eingesetzt.

Die Elektrolumineszenz dieser Stoffe wird beim Bau organischer Leuchtdioden (OLEDs) genutzt – diese erreichen inzwischen zum Teil den Wirkungsgrad herkömmlicher LEDs. Es kann dabei der gesamte sichtbare Spektralbereich, einschließlich des blauen Bereichs, abgedeckt werden [14]. Durch Vergrößerung der einzelnen Emissionsflächen werden homogene Lichtquellen mit sehr geringem Stromverbrauch möglich. Die Erweiterung der OLEDs auf großflächige Matrizen als Ersatz für Bildschirme und Flüssigkristall-Displays ist bereits eingeleitet – seit einigen Monaten werden z. B. Autoradios mit Farbd Displays auf Polyazetylen-Basis (z. B. 40*80 mm oder 200*320 Einzelelemente) angeboten – Anzeigen mit 480*640 Elementen sind für 2001 angekündigt [15]. Durch die weitgehend freie Substratwahl sind sogar flexible Displays möglich.

Die Aufdampfung von Spiegeln auf OLEDs führt zur Bildung von „Microcavities“, aus denen gezielt einzelne Wellenlängen, Mischungen verschiedener Wellenlängen oder sogar weißes Licht emittiert werden [16]. Microcavities wurden auch schon verwendet, um elektrisch gepumpte organische Laser zu realisieren. [17]

Die Umkehrung des Elektrolumineszenz-Prinzips (Ladungstrennung durch Einstrahlung von Licht) ermöglicht einerseits preiswerte Photovoltaik-Elemente zur Stromerzeugung [18, 19], andererseits großflächige Photodetektoren mit sehr guter lateraler Auflösung, wie sie z. B. für Scanner-Anwendungen in der Medizin interessant sind.

Bei der Entwicklung von Transistoren und Dioden sind erste Prototypen realisiert worden. Auch wird überlegt, in der Zukunft mit Hilfe dieser Bauelemente Computer zu bauen, deren Schaltzeiten schneller sein könnten, als bei auf Silizium basierenden Systemen [17].

Eine der wichtigsten und vielversprechendsten Substanzklassen der organischen Polymere mit Halbleitereigenschaften basiert auf Polythiophen. Bislang wurden z. B. Dioden, Feld-

Effekt-Transistoren und LEDs realisiert [20]. Da bereits Ketten mit etwa sechs bis sieben Monomereinheiten typische Polymereigenschaften zeigen [21], werden auch Oligothiophene wie z. B. Terthiophen (3T), Quaterthiophen (4T), Quinquethiophen (5T), Sexithiophen (6T) mit großem Erfolg in Schichtstrukturen auf Anwendungsmöglichkeiten für die Elektronik untersucht. Die elektrischen und optischen Eigenschaften werden hierbei gezielt durch Substituierungen von Wasserstoffatomen oder die Einführung zusätzlicher chemische Bindungen zwischen den einzelnen Monomereinheiten modifiziert [14, 20, 22, 23].

Darüber hinaus wirken besonders Bithiophen (2T) und das in einigen Pflanzen der Gattung *Asteraceae* natürlich vorkommende Terthiophen (3T) phototoxisch. Dies ist die Folge der besonders effektiven Triplettbildung nach Photoanregung dieser beiden Moleküle: Vom Triplettzustand der Thiophene wird die Energie auf Sauerstoffmoleküle [24–28] transferiert, und somit die Bildung von Singulett-Sauerstoff ($\text{O}_2\ ^1\Delta_g$) [29, 30] ermöglicht. Es ergeben sich hieraus Einsatzmöglichkeiten als licht-aktiviertes Pestizid z. B. gegen Moskitolarven [31–33], Würmer [34, 35] oder Pilze [36].

In der Grundlagenforschung werden die kurzkettigen Oligothiophene vor allem als Modellsysteme benutzt, um sowohl das Verständnis der Eigenschaften von Polythiophen als auch die theoretische Modellierung der Thiophene mittels quantenchemischer Rechnungen voranzubringen [37–40]. Besondere Probleme bereitet hier die Berücksichtigung der Molekülorbitale der Schwefelatome. Für die Entwicklung neuer Materialien für künftige technische Anwendungen, die durch weitere Modifikationen und Substituierungen aus den Thiophenen hervorgehen, ist es allerdings von großer Bedeutung, alle wichtigen Faktoren, die die elektrischen und optischen Eigenschaften bestimmen, zu kennen.

In unsere Arbeitsgruppe bilden die Thiophenoligomere bereits seit mehreren Jahren einen Schwerpunkt des Forschungsinteresses. Mit zeitauflösenden spektroskopischen Methoden wurde bisher vor allem die Abhängigkeit der transienten Spektren von der Oligomergroße [21, 41–45], die nicht-linearen optischen Koeffizienten [46] und die Radikalbildung in Polymer-Matrizen untersucht [47]. Die bisher vorliegenden zeitaufgelösten Messungen wurden vorwiegend im Pikosekundenbereich mit einer Zeitauflösung von etwa 15 ps durchgeführt. Deshalb sollten im Rahmen dieser Arbeit vor allem die kurzkettigen Oligothiophene, 1T (Thiophen), 2T, 3T und 4T detaillierter untersucht werden. Aus den vorhandenen Untersuchungen ergab sich in Verbindung mit den in der Literatur angeführten sehr hohen Quantenausbeuten für die Triplettbildung von etwa 0,95 für 3T und 0,99 für 2T in Dioxan [25, 26, 48–50] insbesondere die Frage, warum der Übergang von einem Singulett- zu einem Triplettzustand, das Intersystem Crossing (ISC), bei diesen Substanzen besonders effektiv ist, und welche Zustände im Singulett- und im Triplettssystem an dem exakten Ablauf der Triplettbildung beteiligt sind. Eine effektive Triplettbildung muss innerhalb

der Lebensdauer der angeregten Zustände ablaufen. Die Fluoreszenzlebensdauer beträgt bei den untersuchten Oligothiophenen 30 ps (2T), 160 ps (3T), bzw. 550 ps (4T). Um die Zeitkonstanten zuverlässig bestimmen zu können, mit der eine möglicherweise deutlich schneller ablaufende Triplettbildung auftritt, wurde deshalb die Methode der zeitauflösenden Pump-Probe-Spektroskopie mit einer Zeitauflösung im Bereich von etwa 150 fs gewählt. Zudem sollte geprüft werden, ob es systematische Abhängigkeiten des ISC-Prozesses von Parametern wie z.B. der Anregungswellenlänge oder der Anregungsintensität gibt, und welchen Einfluss die Oligomergröße auf das Intersystem Crossing ausübt. Dieser Themenkomplex wird in der vorliegenden Arbeit bearbeitet. Die Beantwortung dieser Fragen ist für die Anwendung in neuen Bauelementen von Bedeutung, weil die Triplettzustände als „Energie-Speicher“ während der Relaxation der Anregungsenergie sowohl die optischen (Absorption, Lumineszenz, Fluoreszenzquantenausbeute), als auch die elektrischen (Leitfähigkeit, Photoleitfähigkeit) Eigenschaften entscheidend verändern.

Eine kurze Einführung in die zur Durchführung und Deutung der Experimente wichtigsten grundlegenden Eigenschaften der untersuchten Oligothiophene (1T, 2T, 3T und 4T), sowie der Theorie der Triplettbildung wird in Kapitel 2 gegeben.

Um die schnellen lichtinduzierten Prozesse untersuchen zu können, war es zunächst erforderlich, die für die Pump-Probe-Experimente benötigten Anregungs- und Abfrageimpulse zu erzeugen. Neben den Parametern wie Wellenlänge oder Anregungsenergie musste vor allem eine Zeitauflösung im Bereich von wenigen hundert Femtosekunden erreicht werden. Die Beschreibung des hierzu notwendigen neuen Lasersystems, der unterschiedlichen Messmethoden, sowie eine Erklärung der entwickelten grundlegenden Auswerteprozeduren gibt Kapitel 3.

Die Darstellung der gewonnenen Messergebnisse und ihre Interpretation erfolgt in Kapitel 4. Dieses Kapitel wurde entsprechend den untersuchten Thiophenoligomeren in einzelne Abschnitte untergliedert.

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse für alle Thiophenoligomere zusammengefasst. Dabei stehen vor allem die schnelle Triplettbildung und die Ursachen des effektiven Intersystem Crossings im Mittelpunkt.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Eigenschaften der Oligothiophene (1T–5T), sowie neue Ergebnisse zur energetischen Lage der Triplettzustände aus anderen Arbeitsgruppen dargestellt. Es schließt sich eine Herleitung der wichtigsten Gleichungen an, die für das Verständnis und zur Diskussion der Triplettbildung und des Intersystem Crossings benötigt werden.

2.1 Thiophene

Die chemische Struktur der untersuchten α -Oligothiophene Thiophen (1T), Bithiophen (2T), Terthiophen (3T) und Quaterthiophen (4T) ist in Abb. 2.1 dargestellt. Die Verbindung der einzelnen Monomereinheiten erfolgt jeweils zwischen denjenigen Kohlenstoffatomen, die dem Schwefelatom benachbart sind. Es ist jeweils das energetisch günstigste Isomer in *all-trans*-Konformation gezeichnet.

Die Kettenlänge der Moleküle beeinflusst direkt die in Abb. 2.2 gezeigten stationären Absorptionsspektren, und damit eine der wichtigsten optischen Eigenschaften. Die bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima hat ihre Ursache in der mit steigender Anzahl von Monomereinheiten wachsenden Ausdehnung des Systems konjugierter Doppelbindungen. Damit nimmt der Grad der Delokalisierung der π -Elektronen zu, und es kommt zu einer Absenkung der Energie des ersten angeregten Singulett-Zustands S_1 . Die Entwicklung der Fluoreszenzspektren verhält sich analog [44, 48]. Die spektrale und energetische Lage der Maxima der Absorption und die Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 2.1 für 1T bis 5T zusammengestellt.

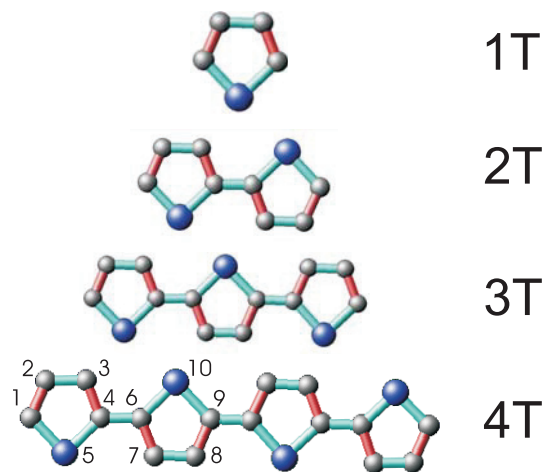


Abbildung 2.1: Strukturformel der untersuchten Thiophenoligomere. Kohlenstoffatome sind grau, Schwefelatome blau eingefärbt; Doppelbindungen sind rot, Einfachbindungen grün gezeichnet. Wasserstoffatome wurden nicht dargestellt. Am Beispiel von 4T wird eine gebräuchliche Nummerierung der einzelnen Atome gegeben.

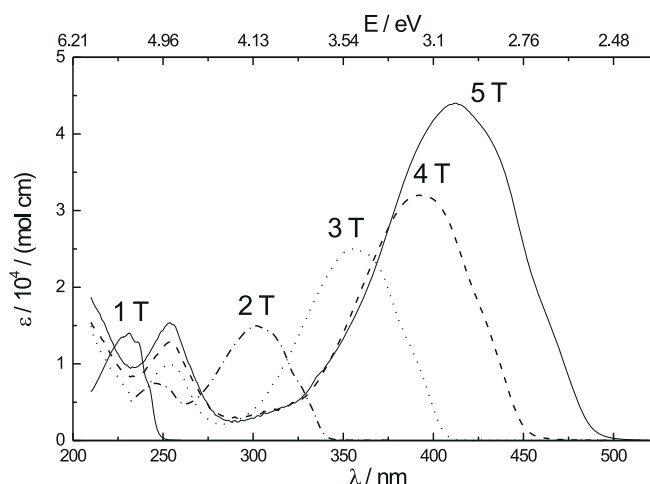


Abbildung 2.2: Stationäre Absorptionsspektren der Thiophenoligomere 1T und 2T in Ethanol sowie 3T, 4T und 5T in Dioxan.

In einer Reihe von Experimenten sind relative Energiedifferenzen zwischen Singulett- und Triplettzuständen berichtet worden [44, 48, 50, 51]. Ein einheitliches und konsistentes Bild für 2T, 3T und 4T wurde jedoch erst mit Hilfe der Photodetachment-Photoelektronen-Spektroskopie (PD-PES) gewonnen [52–54]. Wesentlicher Vorteil dieser Methode, bei der die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen gemessen wird, ist die Unabhängigkeit von den Auswahlregeln für optische Übergänge. Dies erlaubt es, sowohl Singulett-, als auch Triplettzustände zu spektroskopieren, und die energetische Lage der Triplett-niveaus relativ zu den Singulettzuständen festzulegen. Der Originaldatensatz der PD-PES, der von

R. Weinkauff zur Verfügung gestellt wurde, ist in Abb. 2.3 zu sehen.

	$\lambda_{max} / \text{nm}$	E_{max} / eV	$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
1T	232	5,35	13700
2T	306	4,06	14200
3T	355	3,48	25000
4T	392	3,17	32000
5T	414	2,99	42000

Tabelle 2.1: Spektrale und energetische Lage des Maximums der Absorption sowie Extinktionskoeffizienten für 1T und 2T in Ethanol sowie für 3T, 4T und 5T in Dioxan.

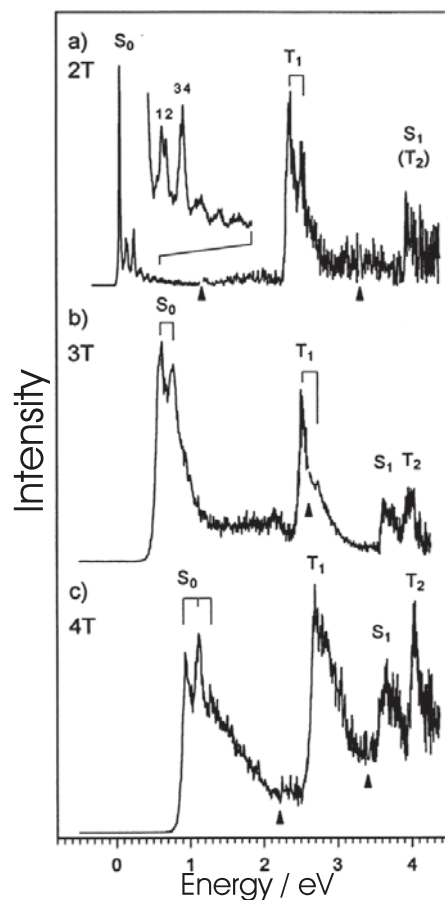


Abbildung 2.3: PD-PES-Spektren von 2T (a), 3T (b) und 4T (c) aus [53,54]. Markiert ist die Lage der Zustände S_0 , T_1 , S_1 und T_2 . Die Verschiebung zwischen dem Energie-Nullpunkt und S_0 entspricht der Elektronenaffinität der Anionen.

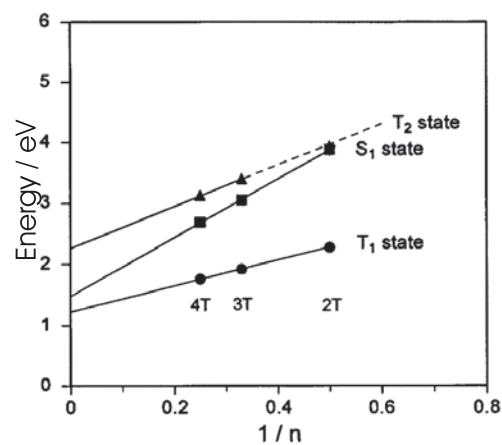


Abbildung 2.4: Energie der Übergänge $S_0 \rightarrow T_1$, $S_0 \rightarrow S_1$ und $S_0 \rightarrow T_2$ als Funktion der reziproken Anzahl der Monomereinheiten ($1/n$) aus [53,54].

Das für diese Arbeit wichtigste Ergebnis, das aus Abb. 2.3 gewonnen wurde, betrifft die relative energetische Lage der elektronischen Zustände S_1 und T_2 . Es ist gut zu erkennen, dass die Energiedifferenz zwischen beiden Niveaus im Fall von 4T maximal ist, und bei 3T abnimmt. Bei 2T können beide Zustände aufgrund der geringen Differenz und der Messungenauigkeit nicht mehr voneinander getrennt werden. Die lineare Abhängigkeit der Energie von der reziproken Anzahl der Monomereinheiten $1/n$ wird in Abb. 2.4 verdeutlicht. Es ergeben sich drei Geraden, von denen sich die Geraden für die Zustände S_1 und T_2 bei $n=2$ schneiden, d.h. beide Zustände haben in Bithiophen höchstens einen sehr geringen Energieunterschied und sind auch bei Terthiophen noch recht dicht benachbart. Die Energiedifferenzen betragen bei 3T $\Delta E = 0,35$ eV und bei 4T $\Delta E = 0,44$ eV. Die Verlängerung der Geraden zu $1/n \rightarrow 0$ erlaubt überdies die Extrapolation der Energien der betreffenden Zustände für das Thiophenpolymer.

2.2 Intersystem Crossing

Vernachlässigt man bei der quantenchemischen Behandlung von Übergängen zwischen unterschiedlichen Zuständen die Spin-Bahn-Kopplung, so erhält man „reine“ Triplett- und Singulettzustände. Diese „reinen“ Zustände enthalten jedoch in der Realität bereits bei Helium-Atomen Anteile von Zuständen der jeweils anderen Multiplizität. Dies ist auf den Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückzuführen, die sehr empfindlich von dem Coulomb-Feld der Atomkerne abhängt.

Für die Gesamt-Wellenfunktion des niedrigsten Triplettzustandes $^3\Psi_1$ gilt folglich:

$$^3\Psi_1 = ^3\Psi_1^o + \sum_k \lambda_{1k} ^1\Psi_k^o, \quad (2.1)$$

wobei $^3\Psi_1^o$ den ungestörten Zustand, und λ_{1k} die Mischungskoeffizienten bezeichnen. Die Summation erfolgt über alle ungestörten Singulettzustände $^1\Psi_k^o$. Für die Berechnung der Gesamt-Wellenfunktion eines Singulettzustand wird entsprechend über alle Triplettzustände summiert. Aus der Störungsrechnung erster Ordnung ergibt sich der Koeffizient λ_{1k} zu:

$$\lambda_{1k} = \frac{\langle ^3\Psi_1^o | H_{SO} | ^1\Psi_k^o \rangle}{^3E_1 - ^1E_k} \quad (2.2)$$

Der Hamilton-Operator für die Spin-Bahn-Kopplung kann klassisch aus der Wechselwirkung des magnetischen Moments eines Elektrons (Spin \vec{s}) $\vec{\mu} = -(e/mc)\vec{s}$ mit dem elektrischen Feld des Atoms/Moleküls \vec{E} hergeleitet werden:

$$\mathcal{H}_1 = -\vec{\mu}(\vec{E} \times \vec{v}) = +\frac{|e|}{2m^2c^2} (\vec{E} \times \vec{p})\vec{s} = \frac{1}{2m^2c^2} (\text{grad } \vec{V} \times \vec{p})\vec{s} \quad (2.3)$$

Für ein zentralsymmetrisches Coulombfeld $V(r) = -ze^2/r$ erhält man somit im Falle eines Elektrons und eines Atomkerns:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{s} = \frac{ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.4)$$

Im Falle eines Moleküls mit mehreren Atomen kann diese Gleichung verallgemeinert werden zu:

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \alpha^2 \left[\sum_{\mu} \sum_i \frac{z_{\mu}}{r_{i\mu}^3} \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i - \sum_{i,j} \frac{\vec{P}_i \times \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \vec{S}_i + 2 \sum_{i,j} \frac{\vec{P}_j \times \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \vec{S}_i \right] \quad (2.5)$$

Es bezeichnen \vec{P}_i den (linearen) Impulsoperator, \vec{L}_i den Bahndrehimpulsoperator, \vec{S}_i den Spinoperator, α die Feinstrukturkonstante, z_{μ} die effektive Kernladung des μ -ten Atoms, und \vec{r}_{ij} die entsprechenden Abstände. Die Summation erfolgt über alle Atomkerne (μ) und alle Elektronen (i, j). Da bereits Gl. 2.4 den Hauptanteil des Operators \mathcal{H}_{SO} enthält, wird oftmals auch \mathcal{H}_1 als Spin-Bahn-Operator bezeichnet.

Mit den Gleichungen Gl. 2.2 und Gl. 2.5 kann das Übergangsmoment $M_{S,T}$, und daraus die Übergangswahrscheinlichkeit $p_{S,T}$ berechnet werden:

$$p_{S,T} = |M_{S,T}|^2 = \left| \langle {}^1\Psi | \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{SO}} | {}^3\Psi \rangle \right|^2 \quad (2.6)$$

Ohne die Berechnung explizit auszuführen, die nicht nur im Falle der Thiophenoligomere, sondern bereits bei kleineren Molekülen sehr zeitaufwendig und rechenintensiv ist, ergeben sich mehrere qualitative Folgerungen, die der Interpretation der hier gewonnenen Ergebnisse an den Thiophenoligomeren zugrunde liegen. Die Triplettbildung hängt in Wesentlichen von folgenden drei Faktoren ab:

- **Energiedifferenz:** Das Ausmaß der Mischung der Zustände, wird durch die Koeffizienten λ_{lk} bestimmt (Gl. 2.2). Die Energiedifferenz zwischen den am Übergang beteiligten Zuständen steht im Nenner dieser Faktoren und wirkt sich deshalb unmittelbar auf die Übergangswahrscheinlichkeiten aus: Große Energiedifferenzen führen zu geringen Kopplungen, während bei Energieniveaus, die dicht benachbart sind, unter sonst gleichen Umständen die Möglichkeit für Intersystem Crossing deutlich erhöht ist.
- **Spin-Bahn-Kopplung / Schweratom-Effekt:** Der Spin-Bahn-Wechselwirkungs-Operator ist direkt proportional zu dem Produkt $\vec{L} \cdot \vec{S}$ und zu der Kernladungszahl z

der Atomkerne (Gl. 2.5). Moleküle, die höher geladene Atomkerne enthalten, zeigen somit eine höhere Spin-Bahn-Wechselwirkung, welche wiederum die Wahrscheinlichkeit für ISC ansteigen läßt. Einen ähnlichen Effekt haben Lösungsmittel, die schwere Atome enthalten („äußerer Schweratom-Effekt“).

- **Franck-Condon-Faktoren** Die Übergangswahrscheinlichkeiten, die gemäß Gl. 2.6 berechnet werden, sind ebenfalls proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals der Kernschwingungswellenfunktionen der beteiligten Zustände, den Franck-Condon-Faktoren $|\langle \psi_{\nu'}^f | \psi_{\nu}^i \rangle|^2$. Dies bedeutet, dass auch bei ansonsten idealen Bedingungen, wie hoher Spin-Bahn-Kopplung und geringen Energiedifferenzen, Übergänge zwischen Triplett- und Singulettssystem nur dort auf den Potential-Hyperflächen stattfinden können, wo die Amplituden der Schwingungswellenfunktionen im Ausgangszustand $|\psi_{\nu}^i\rangle$ und im Endzustand $|\psi_{\nu'}^f\rangle$ sowie das Überlappungsintegral nicht verschwinden.

Ein zusätzlicher Einflussfaktor, der bislang nicht in der Fachliteratur berücksichtigt ist, könnte möglicherweise die Existenz einer „konischen Durchschneidung“ [55] der Potential-Hyperflächen sein. Die Bedeutung solcher Effekte für Moleküle, die aus mehr als zwei Atomkernen bestehen, wurde erst in den letzten Jahren erkannt [56], und bisher ausschließlich auf die gegenseitige Durchschneidung von Singulett-Potentialflächen angewandt. Es könnte jedoch möglich sein, dass auch Intersystem Crossing Prozesse, wie sie bei den untersuchten Oligothiophenen beobachtet werden, durch diese neue Art von Übergängen stark beschleunigt und dadurch effektiver werden [57].

Kapitel 3

Laserspektrometer, Pump-Probe-Anordnung und Datenverarbeitung

In diesem Kapitel wird kurz das im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaute Femtosekunden-Laserspektrometer beschrieben, das für alle zeitaufgelösten Messungen benutzt wurde. Es schließen sich eine ausführlichere Beschreibung der verwendeten Messmethoden sowie der Datenaufnahme und ihrer Verarbeitung an.

3.1 Lasersystem

Grundlage des Laserspektrometers bildet ein Titan-Saphir-Oszillator, der Impulse mit einer Dauer von ca. 100 fs und einer Energie von 1 nJ bei einer Wiederholrate von 78 MHz liefert. Für die geplanten Experimente, die zum Teil hohe Anregungsintensitäten im ultravioletten Spektralbereich, sowie Weißlichtkontinuum voraussetzen, ist die Energie von 1 nJ pro Impuls nicht ausreichend. Deshalb wurde ein regenerativer Verstärker aufgebaut, der mit Hilfe des *Chirped Pulse Amplification*-Konzeptes (Abb. 3.1) eine Verstärkung um den Faktor $1 \cdot 10^6$ erreicht. Da vergleichbare Lasersysteme in der Zwischenzeit auch kommerziell vertrieben werden, soll hier auf eine detaillierte Darstellung verzichtet, und nur auf grundlegende Komponenten und Besonderheiten unseres Aufbaus eingegangen werden. Dieser lässt sich leicht an veränderte experimentelle Bedingungen anpassen, und erlaubt es, im Gegensatz zu den meisten käuflichen Systemen, die Wellenlänge in einem Bereich von mehr als 100 nm zu variieren, ohne größere Umbauten vornehmen zu müssen.

3.1.1 Titan-Saphir-Oszillator

Zunächst wurde ein neuer Titan-Saphir-Oszillator aufgebaut, indem Einzelteile (Ti:Saphir-Kristall, Spiegelsatz und Prismen) und eine Aufbauanleitung [58] gekauft wurden, die mit eigenen Bauteilen (Prismentische, Spiegelhalterungen, Spalte . . .) zu einem fs-Oszillator ergänzt wurden. Der schematische Aufbau ist in Abb. 3.2 dargestellt.

Bei einer Pumpleistung von (3–4) W eines Argon-Ionen-Lasers beträgt die Ausgangsleistung dieses Oszillators (100–200) mW über den gesamten Durchstimmbereich von (730–880) nm. Die Änderung der Wellenlänge erfolgt durch Verschieben des Spaltes S1 (s. Abb. 3.2). Die Impulsgenerierung durch passive Modenkopplung wird durch die Ausnutzung des optischen Kerr-Effekts (Kerr-Lens-Modenkopplung (KLM) [59–61]) im Kristall selbst erreicht und durch den Spalt S2 stabilisiert. Die Impulsdauer, die durch den Einsatz zweier SF10-Prismen (P1, P2 in Abb. 3.2) zur Kompensation der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) kontrolliert wird, beträgt typischerweise rund 100 fs – bei optimaler Justierung wurden bereits 82 fs erreicht (Abb. 3.4). Noch kürzere Impulsdauern sind mit dem 2 mm dünnen und hochdotierten Titan:Saphir-Kristall (>0,3 Gew.%) zwar prinzipiell möglich, werden aber durch die Verwendung von Prismen aus SF10-Glas mit großer Gruppengeschwindigkeitsdispersion höherer Ordnung verhindert. Durch den Einsatz von Quarzprismen oder sogenannter *gehirpter Spiegel* [62–66] zur GVD-Kompensation könnte

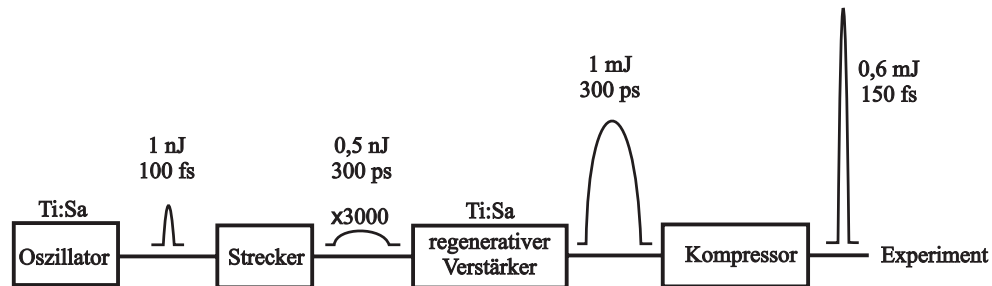


Abbildung 3.1: Schema der Impulsverstärkung mittels frequenzmodulierter Impulse (CPA). Die numerischen Werte geben die Parameter des entwickelten Lasersystems an.

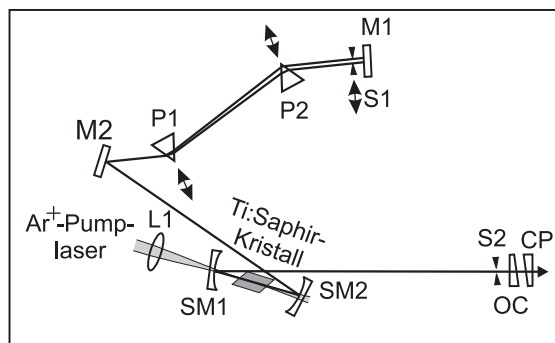


Abbildung 3.2: Schema des neuen Titan-Saphir-Oszillators:

M1, M2	: ebene Spiegel
SM1, SM2	: sphärische Spiegel
P1, P2	: SF10-Prismen
S1, S2	: Spalte
OC	: Auskoppelspiegel
CP	: Korrekturplatte

hier eine weitere Impulsverkürzung erzielt werden.

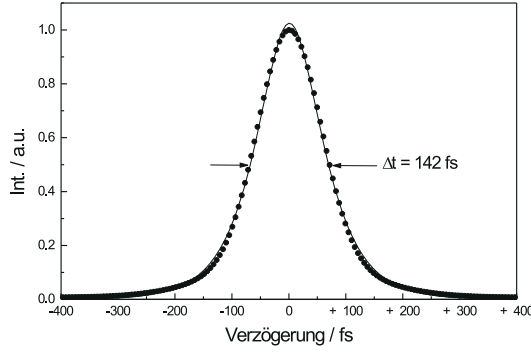


Abbildung 3.3: Intensitätsautokorrelation des Titan-Saphir-Oszillators. Die durchgezogene Kurve stellt die Anpassung einer sech^2 -Funktion dar. Aus der Halbwertsbreite errechnet sich die Impulsdauer zu $\tau = (92 \pm 9)$ fs.

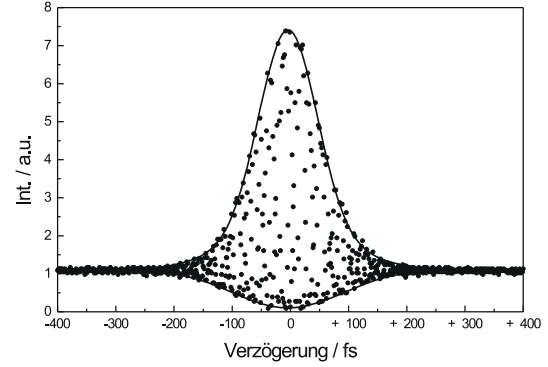


Abbildung 3.4: Interferometrische Autokorrelation des Oszillators. Die Impulsdauer von $\tau = (82 \pm 8)$ fs wurde aus der Anpassung der oberen bzw. unteren Einhüllenden gewonnen. Einzelne Schwingungen des \vec{E} -Feldes der Lichtwelle können mit dem verwendeten Autokorrelator nicht aufgelöst werden.

Abb. 3.3 und Abb. 3.4 zeigen die Intensitäts- und die interferometrische Autokorrelation. Das zeitgleich mit der Intensitätsautokorrelation (Abb. 3.3) gemessene Spektrum des Oszillators ist in Abb. 3.5 zu sehen. Die interferometrische Autokorrelation wurde anhand der in [67] angegebenen Gleichung (8.11) ausgewertet; da die einzelnen Interferenzen in unserem Aufbau nicht aufgelöst werden konnten, wurde mit der entsprechend modifizierten Gl. (8.11) [67] nur die obere und untere Einhüllende der Autokorrelationsfigur angepasst, die ebenfalls in Abb. 3.4 gezeigt ist. Es ergab sich eine Impulsdauer von (82 ± 8) fs. Der Chirp-Parameter a konnte mit dieser Methode zu $a = 0,93 \pm 0,2$ bestimmt werden. Dieser Wert ist nur gering¹, zeigt aber den Einfluss der SF10-Prismen, die eine kompaktere Bauform im Vergleich zu Quarz-Prismen ermöglichen, aber die kürzeste erreichbare Impulsdauer limitieren. Anhand des Spektrums (Abb. 3.5) und der Intensitätsautokorrelation (Abb. 3.3) kann dies belegt werden: Die Halbwertsbreite des Spektrums beträgt $\Delta\lambda = (9,8 \pm 1,0)$ nm, die Impulsdauer bei Annahme eines sech^2 -Impulses $\tau = (92 \pm 9)$ fs; das hieraus errechnete Impuls-Bandbreite-Produkt $\Delta\nu \cdot \tau$ ergibt sich zu 0,45. Die Abweichung vom theoretischen Wert für Fourier-limitierte Impulse (0,32 bei sech^2 -Impulsen) zeigt, dass die GVD nicht vollständig kompensiert ist.

¹Deutliche Auswirkungen auf die Breite der Autokorrelation bemerkt man ohne genaue Rechnung erst ab Werten größer als $a = 2$.

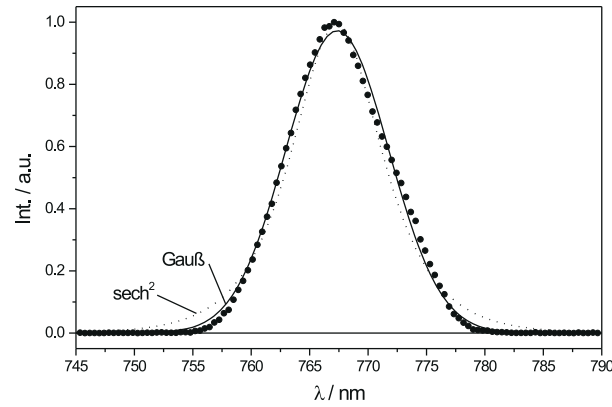


Abbildung 3.5: Spektrum des Titan-Saphir-Oszillators. Die gemessene Halbwertsbreite beträgt $(9,8 \pm 1,0)$ nm. Die Kurven zeigen Anpassungen von Gauß- und sech^2 -Funktionen mit Halbwertsbreiten von 9,2 nm bzw. 10,4 nm.

3.1.2 Chirped Pulse Amplification

Damit bei der Verstärkung um mehr als sechs Größenordnungen keine der zahlreichen Optiken des Systems zerstört wird, werden die Laserimpulse zeitlich definiert verbreitert („gestreckt“). Hiermit wird eine Verstärkung ohne die Gefahr, die Zerstörschwelle der optischen Elemente zu überschreiten, erst ermöglicht. Abschließend werden die Impulse im Idealfall auf ihre ursprüngliche Länge komprimiert.

Dieser Prozess, der als *Chirped Pulse Amplification* (CPA, Verstärkung frequenzmodulierter Impulse) bekannt ist, wurde aus der Radartechnik übernommen [68] und 1985 erstmals an Impulsen aus einem Nd:YAG Laser demonstriert [69, 70]. Die folgende stürmische Entwicklung immer besserer Verstärker [71–79] führte zusammen mit der Generierung von Impulsen von nur wenigen fs Dauer [80–84] und hochentwickelter Techniken zur Impulskompression [85–88] in den letzten Jahren zu ständig steigenden Impuls-Spitzenleistungen. So sind inzwischen Systeme mit Leistungen bis zu 1,25 PW bei Impulsdauern von ca. 500 fs [89] im Laboreinsatz. Für die Zukunft erwartet man Leistungen von 100 PW bei 20 fs [90]. Theoretische Grenzen aufgrund Überlegungen zur maximalen extrahierbaren Leistung aus bekannten Lasermaterialien sind erst bei Leistungen jenseits von ca. 500 PW zu erwarten [91]. Eine Reihe technologischer Beschränkungen (in erster Linie Dimensionen und Zerstörschwellen der benötigten optischen Gitter und Pockelszellen, sowie die Energiedichte im Verstärkungsmaterial), dürften das Entwicklungstempo allerdings verlangsamen. Ebenso wird an der Kontrolle der Phase unter der Einhüllenden des Impulses gearbeitet [92]. Hiermit würden völlig neue Experimente im Hinblick auf eine weitere Impulsverkürzung und die Entwicklung neuer Röntgenlaser ermöglicht.

Strecker Für das Strecken und Komprimieren nutzt man die unterschiedlichen Laufzeiten der verschiedenen, im Laserimpuls enthaltenen, spektralen Komponenten beim Durchgang durch ein geeignet angeordnetes System von Beugungsgittern aus. Da die üblichen Gitterkompressoren – bestehend aus zwei Beugungsgittern, deren Flächen und Linien parallel einjustiert sind – nur negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) erzeugen können, wird im Strecker ein Mechanismus zur Impulsverlängerung mittels positiver GVD benötigt. Die durch den Strecker eingefügte GVD soll dabei möglichst groß sein, um den Einfluss anderer Elemente (vor allem Materialdispersion im Verstärker) vernachlässigen zu können. Ursprünglich wurden hierzu Glasfasern verwendet und die Wellenlängenabhängigkeit der Materialdispersion für die im Laserimpuls enthaltenen Wellenlängen ausgenutzt [69, 93] – inzwischen kommen Aufbauten zum Einsatz, die auf Arbeiten von Martinez [94, 95] zurückgehen. Der weitverbreitete Gitterkompressor nach Treacy [96] wird hierbei so modifiziert, dass er als Strecker mit positiver GVD wirken kann.

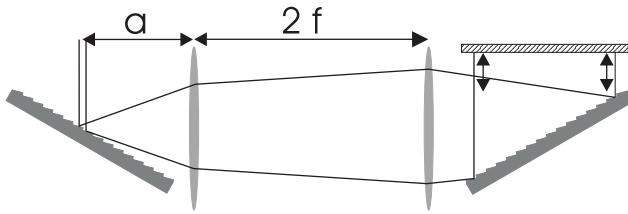


Abbildung 3.6: Schema des Impuls-Streckers nach Martinez [95]. Durch den Abstand Gitter–Linse ist eine beliebige GVD beiderlei Vorzeichens einstellbar. Für den Fall $a < f$ ergibt sich eine positive GVD; $a > f$ resultiert in einer negativen GVD.

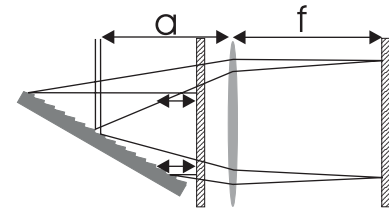


Abbildung 3.7: Realisierter Strecker mit Strahlengang analog zu Abb. 3.6. Durch den Einsatz großaperturiger Spiegel wird eine kompaktere Bauform erreicht.

Im einfachsten Fall wird zwischen die beiden Gitter des Kompressors ein Teleskop aus zwei Linsen gleicher Brennweite (d.h. Vergrößerungsfaktor 1) eingefügt (Abb. 3.6) [97]. Dieses gewährleistet, dass – je nach Wahl des Abstands zwischen Gitter und Linse – auch Laufzeitunterschiede realisiert werden können, die (im Gegensatz zum Kompressor ohne Teleskop) zu einer positiven GVD führen [94, 95].

Bei Verwendung eines Faltungsspiegels wird jeweils nur ein Gitter und eine Linse benötigt. Mit Hilfe eines weiteren Spiegels sorgt man dafür, dass das System doppelt durchlaufen wird, und so die räumliche Trennung unterschiedlicher Wellenlängenkomponenten kompensiert wird. Dieser relativ preiswerte, kompakte und einfach zu justierende Aufbau, der in Abb. 3.7 gezeigt ist, wurde während der Aufbauphase des Laserspektrometers realisiert und für die ersten Messungen verwendet, weist aber verschiedene gravierende Nachteile auf:

- Die verwendete großaperturige Glaslinse, die das Teleskop bildet, fügt aufgrund des Glasweges Materialdispersion höherer Ordnung ein, die mit gewöhnlichen Gitter-Kompressoren nicht vollständig kompensiert werden kann.
- Linsen zeigen chromatische Aberrationen, die der theoretischen Anforderung an einen ‚guten‘ Kompressor widersprechen – es muß nämlich für *alle* im Impuls enthaltenen Wellenlängenkomponenten gelten, dass der Abstand der beiden Linsen (bei Faltung der Abstand Linse–Spiegel–Linse) exakt der doppelten Brennweite der Linse entspricht [98]. Dieser „Linsenfehler“ ist wesentlich gravierender als die Materialdispersion der Glaslinse selbst.

Mit dieser Konfiguration gelang es folglich trotz großer Anstrengungen nicht, bei Messungen mit einem Einzelimpuls-Autokorrelator Impulsdauern von weniger als 230 fs nach der Verstärkung und der Kompression zu erreichen.

Eine deutliche Verbesserung kann jedoch dadurch erreicht werden, dass man von refraktiven zu reflektierenden Elementen übergeht, also die Linse durch einen entsprechenden Hohlspiegel ersetzt. Dieser Weg wird in den meisten kommerziell erhältlichen System beschritten. Man kann die Abbildungseigenschaften allerdings noch weiter optimieren, indem man einen Aufbau wählt, wie er zuerst von Cheriaux et al. [99–101] realisiert wurde, und in Abb. 3.8 zu sehen ist.

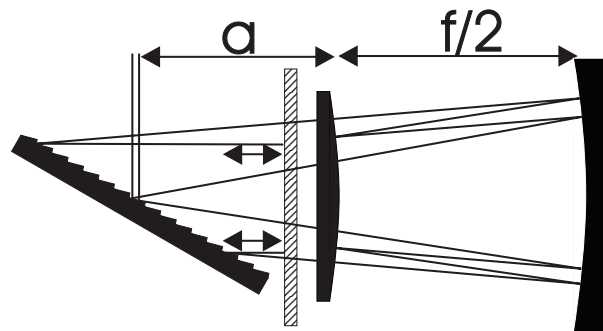


Abbildung 3.8: Experimentell realisierter optimierter Strecker mit rein reflektiven Optiken in einer Anordnung als Öffner-Triplett. Die gekrümmten Spiegel bilden das Teleskop; der ebene Spiegel hinter dem Gitter sorgt für den doppelten Durchgang des Impulses durch die Anordnung. Brennweite Konkav-Spiegel: -1000 mm. Brennweite Konvex-Spiegel: +500 mm. Abstand der Spiegel: 500 mm. Gitterkonstante: 1800 Linien/mm.

Zwischen die Gitter wird ein Hohlspiegel (Brennweite $-f$) und ein Konvexspiegel (Brennweite $f/2$) so gesetzt, dass beide Spiegel wie ein Cassegrain-Teleskop wirken. Wählt man die Brennweiten der Spiegel derart, dass das Verhältnis der Brennweiten 2:1 beträgt, ist der Vergrößerungsfaktor des Teleskops auch weiterhin 1, falls als Abstand der Spiegel $d=f/2$ gewählt wird. Diese Anordnung ist nach seinem Erfinder A. Öffner [102] auch unter der

Bezeichnung „Öffner-Triplett“ bekannt. Wie Rechnungen zeigen [98, 101, 103, 104], ist die eingeführte Gruppengeschwindigkeitsdispersion die gleiche wie im Aufbau mit zwei Linsen, jedoch hat man die Nachteile der vorherigen Konfiguration eliminiert:

- Es gibt keine Glaswege, d. h. keine Materialdispersion mehr.
- Bei Reflexion tritt keine chromatische Aberration auf; die Distanz Gitter–Gitter ist bei dieser Anordnung für alle Wellenlängen exakt gleich lang.
- Sphärische Aberration, die durch einen der beiden Spiegel hervorgerufen wird, wird durch den anderen Spiegel kompensiert.

Kontroll-Messungen während des Aufbaus, die mit einer schnellen Photodiode (Anstiegszeit $\tau = 60$ ps) durchgeführt wurden, zeigten, dass eine Impulsverlängerung auf mindestens 250 ps erreicht wurde (Abb.3.9). Dies entspricht der Einführung einer GVD durch den Strecker in Höhe von $1,25 \cdot 10^7$ fs². Nachdem dieser Aufbau realisiert wurde, war es möglich, nach dem Kompressor eine Impulsdauer von 150 fs oder kürzer zu erreichen.

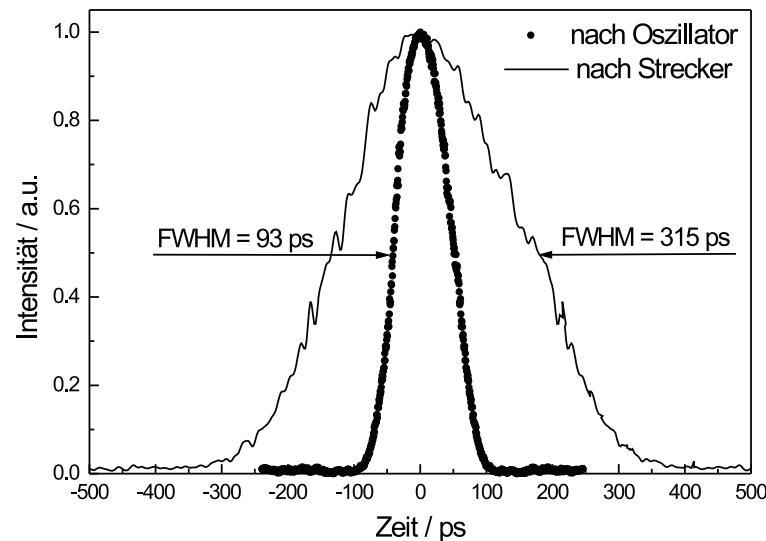


Abbildung 3.9: Messung der Impulsdauer mit Hilfe einer schnellen Photodiode ($\tau = 60$ ps) und eines Oszilloskops mit einer Bandbreite von 10 GHz. Die gepunktete Kurve zeigt die Antwortfunktion des Detektorsystems auf einen 100 fs Impuls aus dem Oszillator ($\text{FWHM} = (92 \pm 4)$ ps); die durchgezogene Kurve entspricht dem gestreckten Impuls, der direkt hinter dem Strecker vermessen wurde ($\text{FWHM} = (315 \pm 8)$ ps).

Regenerativer Verstärker Die auf eine Pulsdauer von 250 ps gestreckten Impulse werden in einen regenerativen Verstärker eingekoppelt, und in etwa 10-15 Umläufen in diesem zweiten Resonator verstärkt. Während der Aufbauphase des Systems wurde hierzu ein

vorhandener Verstärker [105] verwendet, der für die Verstärkung von Impulsen aus einem kommerziellen Titan-Saphir Oszillator mit Impulsdauern von 30 ps konzipiert worden war, ohne das CPA-Prinzip zu nutzen. Gepumpt wurde dieser Verstärker mit einem frequenzverdoppelten Nd-YAG-Laser, der zwar mit bis zu 3 kHz Wiederholrate betrieben werden konnte, aber nur eine maximale Pumpenergie für den Verstärker von 1,5 mJ bereitzustellen vermochte.

Um höhere Verstärkungen erreichen zu können, wurde für die fs-Version des Laserspektrometers ein neuer Verstärker – gefaltet in Form eines ‚V‘ – aufgebaut, der es erlaubte, den Strahl des Pumplasers stärker zu fokussieren. Die damit erreichbare Energie betrug 200 μ J. Durch die Anschaffung eines neuen, leistungsstärkeren Nd-YAG-Pumplasers mit 20 Hz Wiederholrate und einer Energie von 25 mJ pro (Pump-)Impuls bei $\lambda = 532$ nm konnte eine Verstärkung der Impulse bis auf 1,2 mJ erreicht werden. Hierzu wurden für den Resonator des regenerativen Verstärkers erneut die Länge, der Faltungswinkel, die Fokussierungsbedingungen des Pumplasers und die Überlagerung mit dem zu verstärkenden Seed-Impuls optimiert. Es gelang, einen Verstärkungsfaktor von mehr als $1 \cdot 10^6$ zu erreichen. Dies erwies sich für die geplanten Experimente als ausreichend.

Kompressor Es wurde ein Gitter-Kompressor nach Treacy [96] aufgebaut, der mit einem Winkelspiegel und einem Planspiegel so gefaltet ist, dass die Impulse insgesamt viermal über dasselbe Gitter laufen. Das holographische Gitter (2000 Linien/mm), das mit Gold beschichtet und für die 1. Beugungsordnung optimiert („geblazed“) ist, hat beim Einsatz unter dem Littrow-Winkel einen Reflexionsgrad von über 95 %. Dies führt zu einer Gesamteffizienz des Kompressors von 70 %, d.h. die Energieverluste bei der Impulskompression betragen nur 30 % – für das Experiment stehen somit maximal 800 μ J zur Verfügung. Die folgenden Abbildungen 3.10 und 3.11 zeigen die für das Experiment wichtigen Parameter Impulsdauer nach Durchlaufen des Kompressors und das Strahlprofil.

In Abb. 3.12 ist die mit einer CCD-Kamera aufgenommene Intensität des SHG-Signals eines Einzelimpuls-Autokorrektors in einer 2-dimensionalen Darstellung zu sehen. Dieser Autokorrektor [106] ist so aufgebaut, dass damit die Messung der Verkipfung der Pulsfront gegenüber der Ausbreitungsrichtung (engl. „Pulse Tilt“), die bei derartigen CPA-Systemen durch den Einsatz der Beugungsgitter ein Problem darstellen kann, möglich wird. Die täglich durchgeführte simultane Kontrolle von Impulsdauer und Pulsfront-Verkipfung ermöglicht es, Messfehler, die eine scheinbar kurze Impulsdauer aufgrund großer Verkipfungswinkel lediglich vortäuschen [107, 108], zuverlässig auszuschließen.

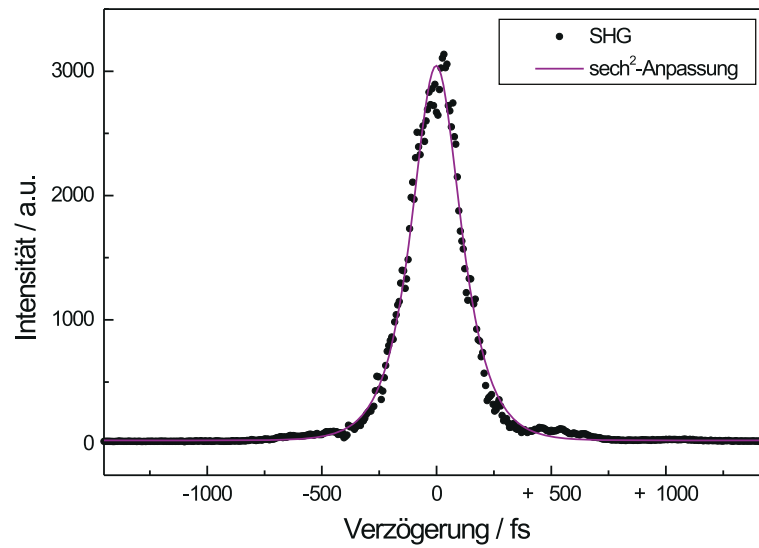


Abbildung 3.10: Impulsdauermessung mittels Einzelimpuls-Autokorrektors. Die Daten (SHG) entsprechen einem senkrechten Schnitt durch Abbildung 3.12. Die Anpassung einer sech^2 -Funktion ergibt eine Impulsdauer von (162 ± 8) fs.

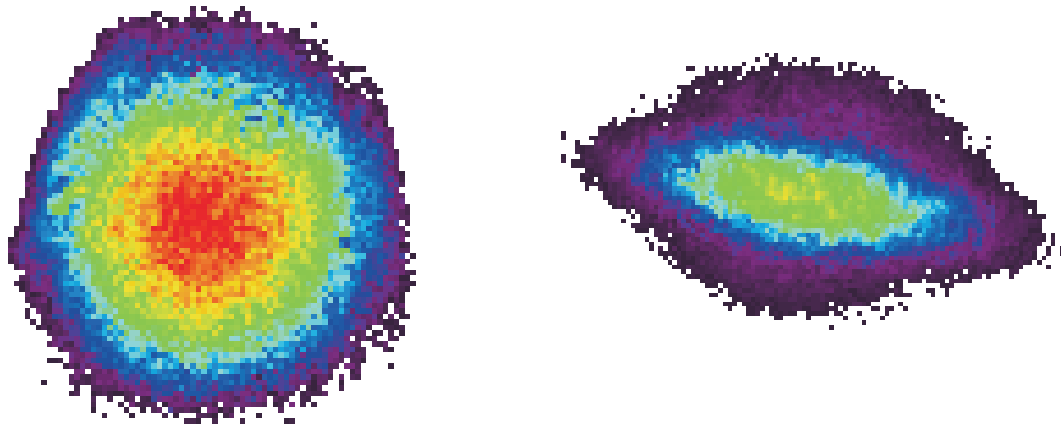


Abbildung 3.11: Strahlprofil des Lasers nach der Impulskompression, d. h. nach Verlassen des Kompressors, das mit einer CCD-Kamera aufgenommen wurde. Der Korrelationskoeffizient für einen gaußförmigen Strahl beträgt 95%.

Abbildung 3.12: CCD-Bild der Autokorrelationsfigur im Einzelimpuls-Autokorrektors. Aus der Verkipfung der langen Achse gegen die Horizontale kann auf einen geringen Verkipfungswinkel der Impulsfront gegen die Ausbreitungsrichtung von weniger als 5° geschlossen werden.

3.2 Pump-Probe-Anordnung

Um die Änderung der transienten Absorptionen der Proben zeitaufgelöst zu messen, wurde eine Pump-Probe-Experiment² aufgebaut.

Der Laserimpuls, der aus dem Kompressor austritt, wird mit einem Strahlteiler in zwei Anteile aufgespalten. Das Verhältnis beträgt etwa 7:3. Der eine Teil wird in einem 1 mm dicken LBO-Kristall frequenzverdoppelt, um als Anregungsimpuls benutzt zu werden. Nachdem der verbleibende Anteil der fundamentalen Wellenlänge des Lasers mit einem dichroitischen Spiegel abgetrennt wurde, wird der Impuls über eine Verzögerungsstrecke geleitet, und mit einer dünnen Quarz-Linse in die Probenküvette fokussiert. Der andere Teil des aufgespaltenen Laserimpulses wird entweder ebenfalls in einem zweiten, 1 mm dicken LBO-Kristall frequenzverdoppelt, oder zur Erzeugung eines Weißlichtkontinuums verwendet. Er dient zur Messung der transienten Absorptionsänderungen nach der Anregung. Für die Zweiphotonen-Anregung des Thiophenmonomers, sowie von Bithiophen wurden beide Möglichkeiten kombiniert, um das Weißlichtkontinuum mit der zweiten Harmonischen zu generieren. Hierdurch konnte eine ausreichende Intensität des Weißlichtkontinuums auch im wichtigen kurzwelligen Spektralbereich um 400 nm gewährleistet werden.

Zur Optimierung der Erzeugung des Weißlichtkontinuums wurden während des Aufbaus des Lasersystems verschiedene Medien (vor allem H₂O, D₂O, BK7 und Saphir) mit unterschiedlichen Dicken und unter verschiedenen Fokussierungsbedingungen (Linsen und Spiegel unterschiedlicher Brennweiten) untersucht [109]. In der letzten Ausbaustufe des Lasers erwies sich die Verwendung eines 2 mm dicken Saphirsubstrats als Medium und einer Linse mit $f=100$ mm zur Fokussierung als optimal geeignet, um ein spektral breites, stabiles Kontinuum mit vergleichsweise geringem Chirp (8 fs/nm) zu erhalten.

Nach der Kollimation des Weißlichtkontinuums, das als Probestrahl dienen soll, wird mit Hilfe einer variablen Blende, deren Öffnung auf einen Durchmesser von ca. 1 mm eingestellt war, nur der zentrale Teil des Kontinuums, der die höchste Stabilität aufweist, ausgewählt. Unerwünschte Reflexe oder Ramanlinien, wie sie bei der Kontinuumserzeugung entstehen können, werden ausgeblendet. Mit einer $\lambda/2$ -Platte 0.ter Ordnung wird anschließend die Polarisationsrichtung des Probeimpulses soweit gedreht, dass sie mit der Polarisationsrichtung des Pumpstrahls den sogenannten „magischen Winkel“ von $54,7^\circ$ bildet, bei dem die Orientierungsrelaxation der Probenmoleküle im Lösungsmittel vernachlässigt werden kann. Wird mit Weißlicht-Kontinuum gemessen, passiert der Impuls zusätzlich einen dielektrischen Spiegel, der noch vorhandene Anteile des Impulses, der das Weißlicht generiert, sowie

²Anstelle der umständlichen und wenig gebräuchlichen deutschen Bezeichnung „Anregungs-Abfrage-Experiment“ wird hier der englische Fachausdruck verwendet.

unverstärkte Impulse aus dem Oszillator (78 MHz) durch Reflexion abtrennt. Aus diesem Grund konnte bei den Messungen nur der Wellenlängenbereich außerhalb des Reflexionsbereiches des Spiegels, d. h. unterhalb 750 nm oder oberhalb 850 nm untersucht werden. Kurz vor der Probenküvette wird mit einem breitbandigen Strahlteiler der Probestrahl in zwei Teilstrahlen etwa im Verhältnis 1:1 aufgeteilt und beide Strahlen an unterschiedlichen Stellen in die Küvette fokussiert. Der eine Teil – im weiteren als Teststrahl bezeichnet – wird mit dem Pumpstrahl überlagert und testet somit transiente Absorptionsänderungen innerhalb des angeregten Probenvolumens ab; der andere Teilstrahl – im folgenden als Referenzstrahl bezeichnet – passiert einen nicht angeregten Teil der Probenküvette und wird als Normierung und Referenz verwendet. Die räumliche Trennung beider Strahlen hinter der Probe erfolgt mit Lochblenden; bei der Detektion mittels Photodioden ist es zusätzlich möglich, die beiden Detektoren getrennt von einander zu positionieren, und beide Impulse separat mit Spiegeln umzulenken. Auf diese Weise wird das Streulicht minimiert. Bei spektral aufgelösten Untersuchungen müssen jedoch beide Impulse den Eintrittsspalt des Spektrographen treffen, so dass hier mit einem leicht erhöhten Streulicht-Anteil gerechnet werden muss.

Um ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten, wird die Fokussierung stets so gewählt, dass mit dem Teststrahl nur ein kleineres, als das mit dem Pumpstrahl angeregte Volumen abgefragt wird; nicht angeregte Volumina werden nicht abgefragt.

Die Zeitauflösung im Experiment, die wesentlich durch die Impulsdauer des Lasers bestimmt ist, kann mit Hilfe einer mechanisch extrem stabilen, rechnergesteuerten Verzögerungsstrecke über eine Länge von 25 cm (dies entspricht etwa 1660 ps), aufrecht erhalten werden. Es können also neben sehr kurzlebigen Anregungszuständen auch solche Zustände spektroskopiert werden, die erst nach dem Abklingen von schnellen Prozessen, die innerhalb weniger hundert Pikosekunden ablaufen, im Spektrum oder der Kinetik sichtbar werden. Erst dieser Vorteil – eine hohe Zeitauflösung über einen für derartige Systeme sehr langen Zeitbereich – ermöglicht die Untersuchung der Triplettzustände der Thiophene mit dem aufgebauten Lasersystem.

3.3 Datengewinnung und -verarbeitung

Nach Durchgang durch die Probenküvette beinhalten sowohl Test- als auch Referenzstrahl Informationen über die Probe. Es müssen also für jeden Laserimpuls zwei Datenkanäle getrennt ausgelesen und verrechnet werden.

Die für die folgenden Auswertungen relevante Messgröße ist die transiente Änderung der optischen Dichte ΔA^\ddagger . Diese ist abgeleitet aus dem Absorptionsgesetz nach Lambert-Beer und wird für eine Anzahl von n gemittelten Impulsen nach folgender Formel berechnet:

$$\Delta A(\lambda, \Delta t) = -\log \frac{\sum_{k=1}^n \left(\frac{I(\lambda)_k^{test}}{I(\lambda)_k^{ref}} \right)^{m.A.}}{\sum_{l=1}^n \left(\frac{I(\lambda)_l^{test}}{I(\lambda)_l^{ref}} \right)^{o.A.}} \quad (3.1)$$

Hierbei bedeuten:

I^{test}	Energie des Testimpulses auf dem Detektor
I^{ref}	Energie des Referenzimpulses auf dem Detektor
m.A.	mit Anregung der Probe
o.A.	ohne Anregung der Probe
n	Anzahl der gemittelten Impulse

Für jeden zu mittelnden Impuls sind also zwei Messungen nötig – jeweils mit und ohne Anregung der Probe durch den Pumpimpuls.

Zur Verbesserung des Mittelungsverfahrens werden Laserimpulse, die aufgrund zufälliger Energieschwankungen eine zu hohe oder eine zu niedrige Energie aufweisen, ebenso aussortiert wie Weißlichtkontinua, die aufgrund zufälliger Schwankungen bei dem höchst nicht-linearen Erzeugungsprozeß zu starke Abweichungen von einem vorgegebenen Referenzspektrum zeigen. Damit dennoch die gewünschten n Impulse gemittelt werden können, müssen deshalb entsprechend mehr Messungen durchgeführt werden.

3.3.1 Detektion mit Photodioden

Im einfachsten Fall findet die Detektion bei einer einzigen Wellenlänge (genauer: in einem Wellenlängenintervall von wenigen nm) statt. Experimentell realisiert wird dieser Fall entweder durch ein Experiment mit gleicher Anregungs- und Testwellenlänge, oder dadurch, dass die Testwellenlänge mittels Interferenzfilter aus einem vorher erzeugten Weißlicht-Superkontinuum herausgefiltert wird.

Für die Signaldetektion bieten sich in diesem Fall Photodioden an, da diese mit hoher Repetitionsrate ausgelesen werden können, eine hohe Dynamik aufweisen, und einfach zu justieren sind. Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.13 skizziert.

In Zusammenarbeit mit den Elektronikern unseres Instituts wurde ein weitgehend automatisiertes Energiemessgerät entwickelt, das mit einem Rechner gesteuert und ausgelesen

[‡]laut IUPAC-Empfehlung wird in Anlehnung an den englischen Fachausdruck „Absorbance“ ΔA an Stelle der älteren Bezeichnung ΔD verwendet.

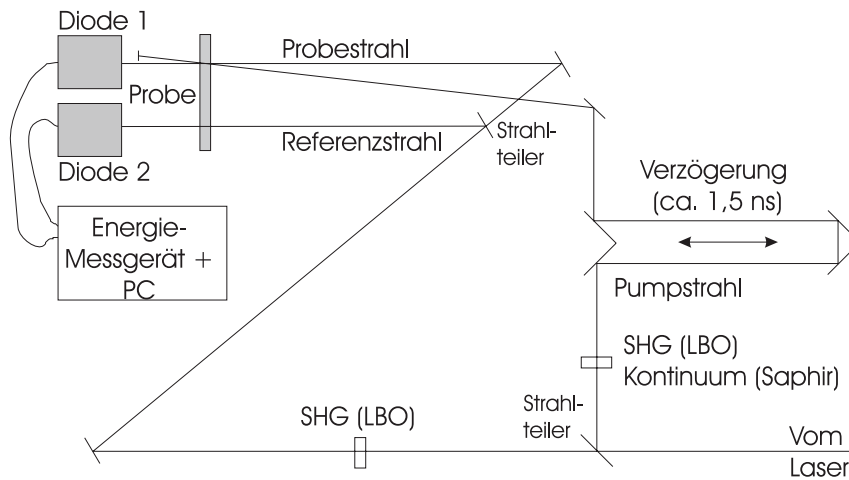


Abbildung 3.13: Experimenteller Aufbau für transiente Absorptionsmessungen mit Photodioden bei nur einer Testwellenlänge.

wird. Die hierzu erforderlichen Programme wurden im Rahmen einer Diplomarbeit [109] erstellt, und während der Messungen optimiert.

Die Aufgaben des Messprogramms umfassen:

- Aufnahme des Streulichts
- Ansteuerung und Überwachung des Schrittmotors der Verzögerungsstrecke
- Auslesen von bis zu fünf Photodioden
- Ansteuerung von bis zu fünf Strahlshuttern (manuell oder automatisch)
- Abspeicherung der Messwerte.

Wesentliche Schritte der Datenverarbeitung sind bereits in dieses Messprogramm integriert:

- Korrektur des Dunkelstroms
- Korrektur des Streulichts
- Einrichten und Überwachen eines „Energiefensters“ (siehe Abschnitt 3.3)
- Berechnung der optischen Dichte-Differenzen nach Formel 3.1.

Die erreichbare Genauigkeit für die ΔA -Werte beträgt bis zu 0,001; sie ist limitiert durch die Anzahl der gemittelten Impulse (Repetitionsrate des Lasersystems), die Empfindlichkeit der Photodioden (Dunkelstrom, Quanteneffizienz) und die nachfolgende Elektronik (Rauschen der Verstärker).

3.3.2 Detektion mit einem optischen Vielkanalanalysator

Um die transienten Absorptionsänderungen simultan in einem breiten Spektralbereich zu messen, bietet sich der Einsatz eines optischen Vielkanalanalysators (im folgenden kurz OMA genannt, von engl. „Optical Multichannel Analyzer“) an. Test- und Referenzstrahl werden hierbei, nachdem sie die Probe passiert haben, mit einem abbildenden Spektrographen spektral aufgelöst und beide Spektren in der Austrittsebene des hierfür optimierten Spektrographen mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Dazu wurde ein System der Firma ISA verwendet (Imaging Spektrometer SPEX M270 und CCD-Kamera Spectrum One). Die CCD-Kamera besitzt aufgrund eines besonderen Herstellungsprozesses (Verwendung eines „backilluminated“ CCD-Chips) und einer zusätzlichen Antireflexbeschichtung eine besonders hohe Quanteneffizienz auch im UV-Bereich (z.B. $>30\%$ bei 300 nm, 85% bei 600 nm). Durch die hohe Dynamik (16 bit) und die große Anzahl auszulesender Elemente (512×512 Punkte), wird die maximale Auslesefrequenz für zwei Spektren auf etwa 6 Hz begrenzt.

Das Messprogramm für diese Kamera wurde vollständig selbst entwickelt. Es erfüllt in Bezug auf die Messwertaufnahme und eine erste Datenaufbereitung ähnliche Aufgaben wie das beschriebene Energiemessgerät für die Detektion mit Photodioden (Kap. 3.3.1). Es werden allerdings keine Einzelwerte, sondern jeweils zwei Spektren in einen Wellenlängenbereich von $\Delta\lambda = 400$ nm aufgenommen (jeweils 512 Datenpunkte). Das Referenzspektrum wird mit einem „guten“ Referenz-Weißlichtkontinuum verglichen, das vor der eigentlichen Messung gewonnen wurde. Dies entspricht der Einrichtung eines Energiefensters bei den Diodenmessungen. Alle Spektrensätze, für die das Referenzspektrum innerhalb festgelegter Grenzen mit dem Referenz-Weißlichtkontinuum übereinstimmt, werden – jeweils getrennt für Messungen mit und ohne Anregung der Probe – aufsummiert. Der Dunkelstrom der CCD-Kamera und eventuell vorhandenes Streulicht werden dabei berücksichtigt. Sobald die vorgegebene Anzahl von n „guten“ Messungen erreicht ist, wird das gemittelte Spektrum der Absorbanzänderung $\Delta A(\lambda)$ berechnet, abgespeichert und die Verzögerungsschiene auf die nächste gewählte Zeitverzögerung eingestellt.

Die erreichbare Genauigkeit der ΔA -Werte liegt hier im Bereich 0,005. Dieser im Vergleich zur Detektion mit Dioden (0,001) schlechtere Wert beruht vor allem auf der Präzision mit der die beiden Spektren für Test- und Referenzimpuls auf der CCD-Kamera senkrecht übereinander justiert werden können; dies ist wichtig für die korrekte Berechnung der transienten Absorbanzänderung $\Delta A\lambda$ durch Division beider Spektren (vgl. Gl. 3.1). Die Genauigkeit ist hier letztlich durch die Breite einzelner Bildpunkte der Kamera (15 μm) gegeben. Weitere Größen, die die Genauigkeit beeinflussen, sind der Dunkelstrom der Kamera, die auf -65°C gekühlt wird, und die Anzahl der gemittelten Impulse.

Chirp-Korrektur Bei den spektral aufgelösten Messungen wird Weißlichtkontinuum zum Abfragen der transienten Absorptionsänderungen verwendet. Dessen Erzeugungsprozess ist hoch nicht-linear und nur ab einer bestimmten Materialdicke, die bei unseren Anregungsbedingungen bei etwa 2 mm liegt, stabil. Selbst ohne den Einsatz weiterer Optiken zur Kollimierung und Fokussierung, beobachtet man deshalb eine Frequenzmodulation des Weißlichtkontinuums aufgrund der Materialdispersion, die als „Chirp“ bezeichnet wird. Dies bedeutet, dass unterschiedliche Wellenlängen die Probenküvette nicht gleichzeitig treffen – der Zeitnullpunkt ist von der Wellenlänge des Testimpulses abhängig. Zur Korrektur dieses Effekts, der die Analyse der Spektren und Kinetiken verfälschen kann, wurden zwei unterschiedliche Verfahren getestet und angewendet:

- Messung des Chirps mit dem optischen Kerr-Effekt

Mit einem Kerr-Medium, das als optisch aktivierbarer ultraschneller Schalter wirkt, wird der Chirp des Kontinuums direkt bestimmt und die Daten der anschließenden Messung entsprechend korrigiert [43, 109].

- Graphische Methode

Zeigt die Probe selbst in dem zu untersuchenden Wellenlängenbereich transiente Absorptionen und/oder Fluoreszenzen, von denen bekannt ist, dass sie gleichzeitig auftreten, so können die Daten direkt verwendet werden, um den Chirp zu bestimmen. Mit Hilfe eines in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Programms [110], werden die Spektren für die jeweiligen Wellenlängen derart verschoben, dass der Chirp kompensiert wird. (Ein Beispiel ist in Kap. 4.2.3 gezeigt.)

Wie der Vergleich beider Methoden zeigt [109], erhält man – sofern die Probe wie im Falle der Thiophenoligomere geeignet ist – nahezu identische Resultate (8 fs/nm), so dass meist die graphische Methode bevorzugt wurde und die Messung mit Hilfe des Kerr-Effekts nur für Kontrollzwecke angewendet wurde.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Untersuchungen werden – in der Reihenfolge zunehmender Kettenlänge – getrennt für die einzelnen untersuchten Thiophenoligomere dargestellt. Die Interpretation und Diskussion schließt sich jeweils direkt an. Während die Anregung von Thiophen (1T) und Bithiophen (2T) durch Zweiphotonen-Absorption erfolgte, wurden Terthiophen (3T) und Quaterthiophen (4T) mittels Einphotonen-Absorption angeregt.

4.1 Thiophen

4.1.1 Stationäre Spektren

Von Monothiophen – dem einzigen bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegenden Thiophenoligomer – ist bislang kein Fluoreszenzspektrum bei Raumtemperatur gefunden worden [48]. Das in Abb. 4.1 gezeigte stationäre Absorptionsspektrum wurde für eine Konzentration von $1,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l in Ethanol gemessen. Aufgrund des im Ultraviolett-Bereich liegenden Spektrums, dessen Maximum bei $\lambda_{max} = 231$ nm und dessen langwellige Absorptionskante bei 250 nm liegt, kommt mit unserem fs-Laserspektrometer nur die Anregung mittels Zweiphotonen-Absorption in Frage.

Die Berechnung der negativen zweite Ableitung des Spektrums, die ebenfalls in Abbildung 4.1 enthalten ist, erlaubt eine detailliertere Analyse des Spektrums. Dieses Verfahren (NSD, von engl. „*Negative Second Derivative*“) wird häufig angewendet, um schwach ausgeprägte Strukturen, wie die im Spektrum gerade noch erkennbare Strukturierung zu verstärken. Außerdem können hiermit die dem Spektrum zugrunde liegenden Einzelstrukturen genauer lokalisiert werden.

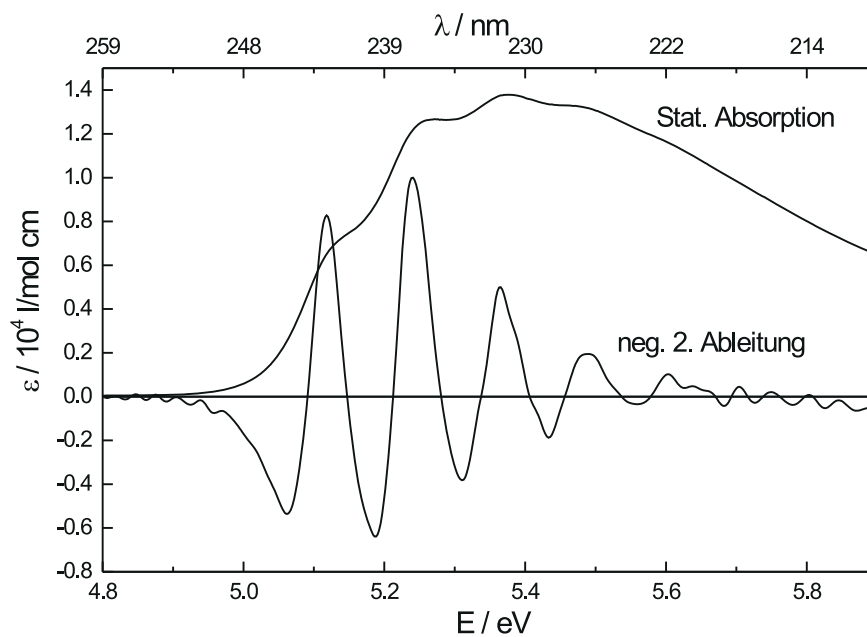


Abbildung 4.1: Stationäres Absorptionsspektrum von Monothiophen in Ethanol ($1,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Darunter ist die daraus berechnete und normierte, negative 2. Ableitung eingezeichnet.

Im vorliegenden Fall können vier Maxima bei 226 nm (5,49 eV), 231 nm (5,37 eV), 237 nm (5,24 eV) und 243 nm (5,11 eV) beobachtet werden. Die Energiedifferenzen dazwischen betragen jeweils 0,12 eV, 0,13 eV und 0,13 eV. Quantenchemische Rechnungen [111] ebenso wie Experimente [112] ordnen dieser Energie die C=C Streckschwingung des Grundzustands zu. Diese koppelt an den elektronischen Übergang und dominiert so das Absorptionsspektrum. Sie wird jedoch von einer Vielzahl anderer möglicher Vibrations- bzw. Rotationsmoden überlagert. Zusätzlich tritt durch die thermische Verteilung der Moleküle bei Raumtemperatur und ihre Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel eine starke Verbreiterung der einzelnen Strukturen auf.

4.1.2 Zeitaufgelöste Messungen bei gleicher Anregungs- und Testwellenlänge

Die Zweiphotonen-Anregung erfolgte bei $\lambda_{Anr.} = 400$ nm; diese Wellenlänge wurde auch für die Registrierung der Absorbanzänderungen verwendet. Der Winkel zwischen den Polarisationsrichtungen von Anregungs- und Testimpulsen betrug $54,7^\circ$, und entsprach damit dem „magischen Winkel“, bei dem der Einfluss der Orientierungsrelaxation der Moleküle im Lösungsmittel verschwindet. Typische Ergebnisse für unterschiedliche Anregungsintensitäten sind in Abb. 4.2 auf verschiedenen Zeitskalen gezeigt.

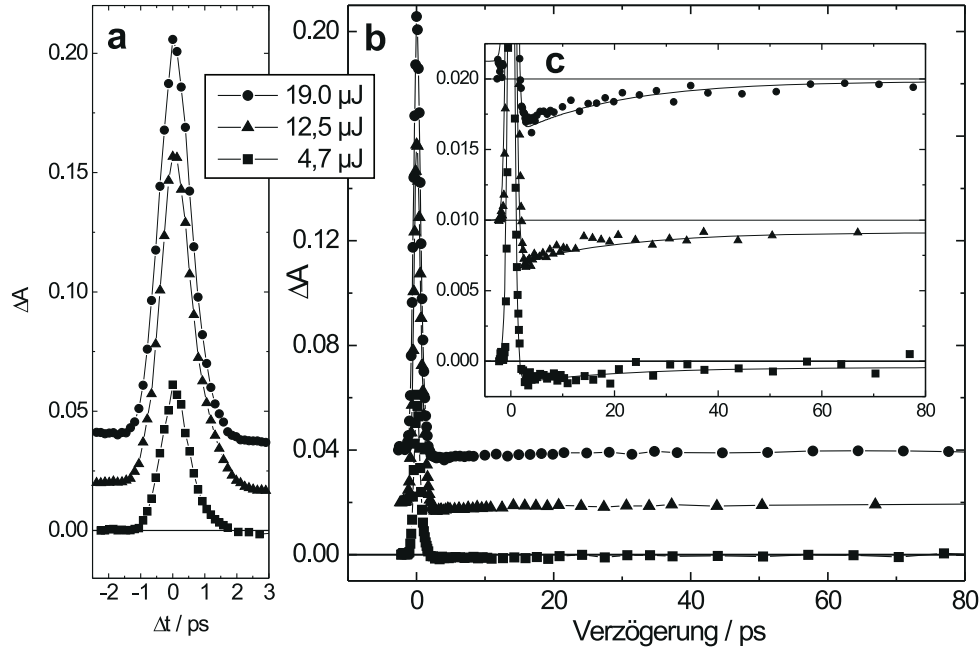


Abbildung 4.2: Kinetiken der Absorbanzänderung ΔA nach Zweiphotonen-Anregung von reinem 1T mit $\lambda_{Anr.} = 400$ nm für drei unterschiedliche Anregungsenergien. Links (a): Autokorrelation, wie sie während der Überlagerung von Anregungs- und Testimpuls hervorgerufen wird. Zwecks besserer Übersichtlichkeit wurden die Daten für $12,5 \mu\text{J}$ und $19,0 \mu\text{J}$ um $\Delta A = 0,02$ bzw. $0,04$ verschoben. Rechts (b): ΔA für Verzögerungszeiten bis 80 ps. Teilbild c zeigt dieselben Daten auf einer um den Faktor 10 gestreckten Ordinate, sowie die nach Formel 4.1 berechneten Kurven. Die Kinetiken für $12,5 \mu\text{J}$ und $19,0 \mu\text{J}$ wurden um $0,01$ bzw. $0,02$ Einheiten verschoben.

Zusätzlich zur Zweiphotonen-Absorption durch zwei Photonen aus dem Anregungsimpuls, kann während der Überlagerung von Anregungs- und Testimpuls aus beiden Impulsen jeweils ein Photon absorbiert werden. Das Photon aus dem Testimpuls wird auf diese Weise ebenfalls zur Anregung der Probe genutzt. Deshalb beobachtet man eine typische Autokorrelationsfigur¹. Die Halbwertsbreite dieser Korrelation entspricht, unabhängig von der Anregungsintensität, einer Impulsdauer von jeweils etwa 400 fs. Dies stimmt mit unabhängig davon durchgeführten Impulsdauermessungen (s.a. Kap. 3.1.2) zum damaligen Zeitpunkt überein. Das Maximum des Peaks skaliert linear mit der Anregungsenergie (Teilbild c in Abb. 4.2). Dies bestätigt die Interpretation als Autokorrelation, da nur ein Photon aus dem Anregungsimpuls absorbiert wird, während das zweite Photon aus dem Testimpuls stammt.

¹ Da sowohl der Anregungs- als auch der Testimpuls auf denselben Impuls aus dem regenerativen Verstärker zurückgehen, wird hier, trotz aller Unterschiede, die Bezeichnung „Autokorrelation“ an Stelle von „Kreuzkorrelation“ bevorzugt.

Bei längeren Verzögerungszeiten zeigen sich signifikante negative ΔA -Werte, deren Maxima unmittelbar nach dem Abklingen der Autokorrelationssignale erreicht werden. Diese negativen ΔA -Werte fallen mit einer Zeitkonstanten ab, die (21 ± 11) ps beträgt und die ebenfalls im untersuchten Bereich von der Anregungsintensität unabhängig ist (Teilbild **c** in Abb. 4.2). Der große Fehler von 11 ps (50%) für diese Zeitkonstante resultiert aus den nur sehr geringen Signalstärken, wie in den Teilbildern **b** und **c** in Abbildung 4.2 zu sehen ist. Die Schwankungsbreite der ΔA -Werte von weniger als 0,001 stellt die Genauigkeitsgrenze des Laserspektrometers dar (Kap. 3.3.1).

Die in Abb. 4.2 eingezeichneten Kurven lassen sich gut mit der folgenden Formel simulieren, der die Überlagerung einer Autokorrelation mit dem Zerfall einer zeitgleich mit dem Anregungsimpuls (τ_L) entstehenden und mit der Zeitkonstante τ_1 abfallenden Lumineszenz zugrunde gelegt wurde.

$$\Delta A = \underbrace{B \operatorname{sech}^2 \frac{1,76t}{\tau_L}}_{\text{Autokorrelation}} + \underbrace{\frac{1}{1 + \exp(-2 \cdot t/\tau_L)}}_{\text{Anstieg mit Laser}} \underbrace{C \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)}_{\text{Abfall der Lumineszenz}} \quad (4.1)$$

Für 1T konnte keine Fluoreszenz nachgewiesen werden [48]. Auch Bleaching-Prozesse können aufgrund der vorliegenden Anregungsbedingungen in diesem Spektralbereich nicht auftreten: Es wird mit Zweiphotonen-Absorption angeregt, aber mit $\lambda = 400$ nm die Transmissionsänderung in einem Spektralbereich untersucht, in dem keine stationäre Absorption vorliegt (vgl. Abb. 4.1). Es muß also nach anderen möglichen Ursachen für diese Lumineszenz gesucht werden. Von Becker et al. [48] wurde von Phosphoreszenz in einem weitem Spektralbereich einschließlich $\lambda = 400$ nm berichtet. Diese kann möglicherweise einen Beitrag bei langen Verzögerungszeiten liefern. Die Lebensdauer des Triplettzustandes T_1 von 1T ist nicht bekannt; sie sollte allerdings ebenso wie diejenige von 2T und 3T im Bereich um 100 μ s liegen [48]. Deshalb spricht die Zeitkonstante von nur (21 ± 11) ps gegen eine Deutung als Phosphoreszenz. Wir halten es daher für wahrscheinlicher, dass durch den intensiven Laserimpuls photochemisch Excimere gebildet werden, deren Fluoreszenz in dem schnellen Zerfall der Lumineszenz bei $\lambda = 400$ nm registriert wird. Die Emission bei 400 nm ist gegenüber der Absorption von 1T hinreichend rot-verschoben, um eine derartige Interpretation zuzulassen. Die Experimente wurden, um bei Zweiphotonen-Anregung messbar große transiente Absorptionsänderungen registrieren zu können, in reinem 1T durchgeführt; diese hohe „Konzentration“ von 1T erhöht die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Excimeren.

4.1.3 Zeitaufgelöste Untersuchungen in anderen Spektralbereichen

Bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Experimenten mit jeweils denselben Wellenlängen für Anregungs- und Testimpulse wurden trotz hoher Konzentrationen nur sehr geringe Absorbanz-Änderungen ΔA registriert, sobald der Zeitbereich der Autokorrelation der beiden Impulse verlassen wurde. Dazu wurden Photodioden verwendet, mit denen – wie in Kap. 3.3.1 beschrieben wurde – geringere Absorbanzänderungen nachgewiesen werden können, als bei spektral aufgelöster Detektion. Es erschien daher fraglich, ob bei Experimenten mit Weißlichtkontinuum und dem Einsatz des Spektrographen und der CCD-Kamera überhaupt optische Dichteänderungen nachgewiesen werden könnten.

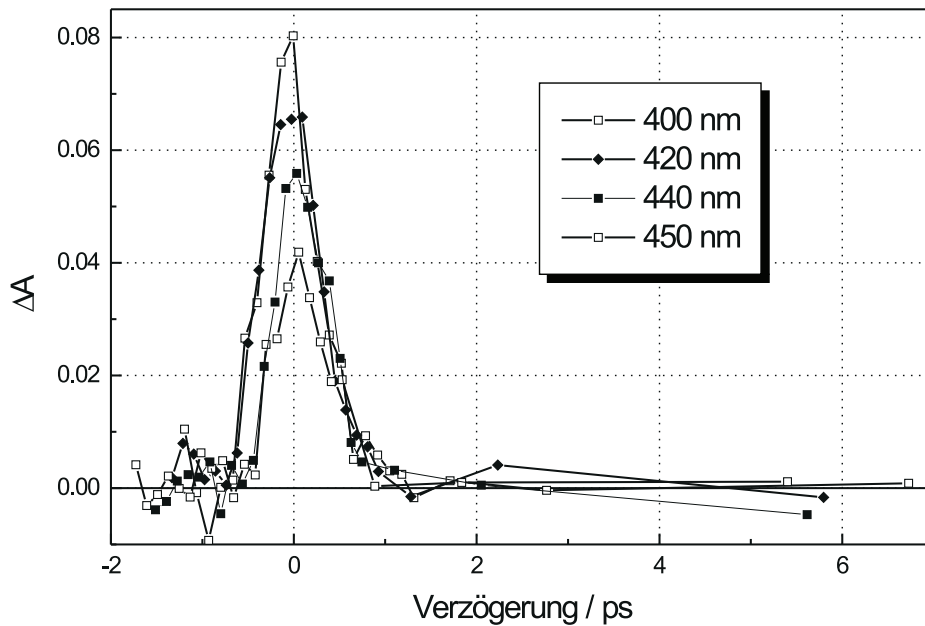


Abbildung 4.3: Kinetiken von 1T nach Zweiphotonen-Anregung mit $\lambda_{Anr.} = 375$ nm, bei verschiedenen Testwellenlängen (s. Legende). Entsprechend der Interpretation als Autokorrelation bzw. Kreuzkorrelation mittels Zweiphotonen-Absorption ergibt sich eine Impulsdauer von jeweils (370 ± 70) fs.

Wie anhand der Kinetiken in Abb. 4.3 gezeigt wird, gelang es für Wellenlängen von 400 nm bis 460 nm, jeweils den Anteil der Autokorrelation (genauer: Kreuzkorrelation) von je einem Photon aus Anregungs- und Testimpuls aufzuzeichnen. In Abb. 4.3 ist jedoch auch zu sehen, dass die Messgenauigkeit bei spektral aufgelöster Detektion im Vergleich zur Messung mit Photodioden etwa um den Faktor 5 geringer ist. Deshalb wird eine wahrscheinlich vorhandene, sehr geringe Lumineszenz, wie sie im vorangegangenen Abschnitt für einen Zeitbereich von etwa 2 ps bis 50 ps beschrieben wurde, für Wellenlängen größer als 460 nm vom Rauschen überlagert. Trotz intensiver Suche konnten weder für den Be-

reich von 460 nm bis 750 nm, noch für Wellenlängen zwischen 850 nm bis 1100 nm weitere Absorbanzänderungen nachgewiesen werden.

Der Wellenlängenbereich von 400 nm bis 460 nm entspricht zusammen mit der Anregungswellenlänge von 375 nm einem Energiebereich für die Zweiphotonen-Absorption von 6,01 eV bis 6,41 eV, und liegt in der hochenergetischen Flanke des stationären Absorptionsspektrums (vgl. Abb. 4.1), und somit weit oberhalb des Maximums der Absorption bei $\lambda_{max} = 231$ nm (5,4 eV). Unter rein energetischen Gesichtspunkten wäre deshalb denkbar, dass auch bei längeren Wellenlängen bis zu ca. 700 nm (375 nm + 700 nm entsprechen 250 nm / 5,00 eV) Zweiphotonen-Absorption beobachtet werden könnte. Berücksichtigt man aber zusätzlich die Symmetrie der beteiligten Zustände ($S_0 - 1A_1$, $S_1 - 1B_2$, [111]), so sollte die Zweiphotonen-Anregung des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs insgesamt, d. h. auch im Bereich von 400 nm bis 460 nm bzw. von 6,01 eV bis 6,41 eV verboten sein. Da das nächste Singulett-Niveau S_2 erst bei 7,08 eV (Symmetrie $3A_1$) vorhergesagt wird [111], wird wahrscheinlich das Symmetrieverbot für die Zweiphotonen-Absorption bei den hier angeregten, hochenergetischen Schwingungsniveaus des S_1 -Zustands gelockert.

Im Unterschied zu den Untersuchungen bei gleicher Anregungs- und Testwellenlänge (s. a. Kap. 4.1.2), bei denen ein der Laseranregung folgender Aufbau einer Excimer-Lumineszenz auftrat, die mit einer Zeitkonstanten von 21 ps abfiel, und die vom Autokorrelationssignal der Zweiphotonen-Absorption überlagert wurde, wird hier bei allen Wellenlängen nur die Autokorrelation beobachtet. Dies kann auf die schlechtere Messgenauigkeit bei der Detektion mit dem OMA-System, und auf die nur minimalen Signalstärken der Lumineszenz zurück geführt werden. Es konnte jedoch mit diesen Messungen gezeigt werden, dass das Zweiphotonen-Autokorrelationssignal über einen Bereich von 60 nm beobachtet werden kann, und dass bei den verwendeten Anregungsbedingungen keine weiteren Absorptionen in den Spektralbereichen von 460 nm bis 750 nm und von 850 nm bis 1100 nm auftreten.

4.2 Bithiophen

4.2.1 Stationäre Spektren

Die Spektren der Absorption und der Fluoreszenz von 2T in Dioxan sind in Abb. 4.4 für den Bereich von 2,5 eV - 5,4 eV gezeigt. Die Absorptionsbande liegt außerhalb des Spektralgebiets der zweiten Harmonischen eines Ti:Saphir-Lasersystems. Der Pfeil markiert die kürzeste Wellenlänge (=höchste Anregungsenergie), die mit der zweiten Harmonischen unseres Lasersystems stabil und zuverlässig erreichbar ist (375 nm / 3,31 eV). Diese wurde zur Anregung mittels Zweiphotonen-Absorption verwendet.

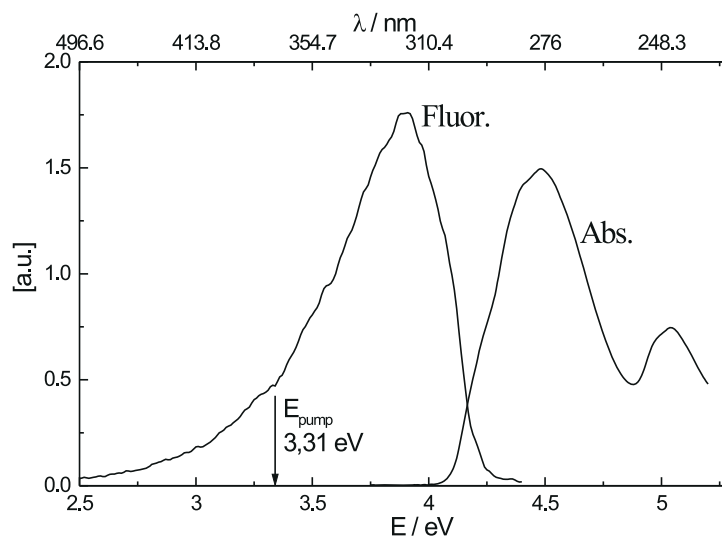


Abbildung 4.4: Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Bithiophen in Dioxan. Die verwendete Anregungswellenlänge ist markiert. Absorption: eigene Messung. Fluoreszenz: entnommen aus [41].

Es gelang nicht, anhand der negativen zweiten Ableitungen der stationären Spektren und der vorhandenen Literatur [111, 113] eine Auswertung der Vibrationsstruktur analog zu 1T durchzuführen – sowohl die Fluoreszenz als auch die Absorption zeigen hier zuwenig Strukturen für eine solche Analyse. Dies kann als ein Indiz dafür angesehen werden, dass im Grundzustand bei Raumtemperatur eine Verteilung von Konformeren mit unterschiedlichen Winkeln zwischen den beiden Monomereinheiten vorliegt. Außerdem existieren unter der Vielzahl möglicher Schwingungen im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand offenbar keine Moden, die derart dominant sind, dass sie sich bereits in den stationären Spektren zeigen. Dies ist in Einklang mit hochaufgelösten Messungen bei 4,2 K, die ebenfalls keine die Spektren beherrschenden Schwingungsmoden nachweisen konnten [113].

4.2.2 Kinetiken bei gleicher Anregungs- und Testwellenlänge

Ebenso wie bei den anderen Thiophenen wurde auch für 2T in Experimenten mit gleichen Anregungs- und Testwellenlängen das transiente Verhalten untersucht. Es stellte sich heraus, dass Dioxan als Lösungsmittel hier ungeeignet ist, da es bei dieser Wellenlänge aufgrund seiner eigenen Zweiphotonen-Absorption selbst fluoresziert. Deshalb wurde für die folgenden Messungen jeweils spektrophotometrisch reines Ethanol als Lösungsmittel verwendet. Wie Pump-Probe-Experimente an dem reinen Lösungsmittel beweisen, verfälschen hier keine zusätzlichen Effekte die Messungen. Um messbar hohe transiente Absorptionsänderungen zu erhalten, wurden eine Konzentration von 0,22 mol/l und eine Küvette mit einer Länge von 5 mm verwendet. Die Ergebnisse für $\lambda_{Anr.} = \lambda_{Test} = 400$ nm zeigen die Abbildungen 4.5, 4.6 und 4.7.

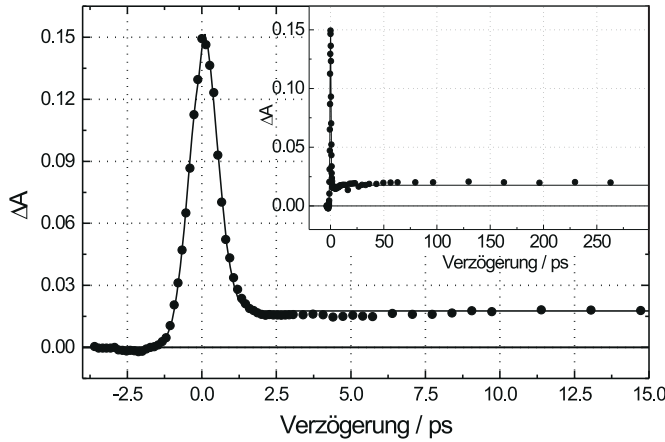


Abbildung 4.5: Zweiphotonen-Anregung von 2T in Ethanol mit $\lambda_{Anr.} = \lambda_{Test} = 400$ nm. Die Anregungsenergie betrug 21 $\mu\text{J}/\text{Impuls}$ (ca. 2,6 GW/cm^2). Das Teilbild zeigt denselben Datensatz auf einer längeren Zeitskala.

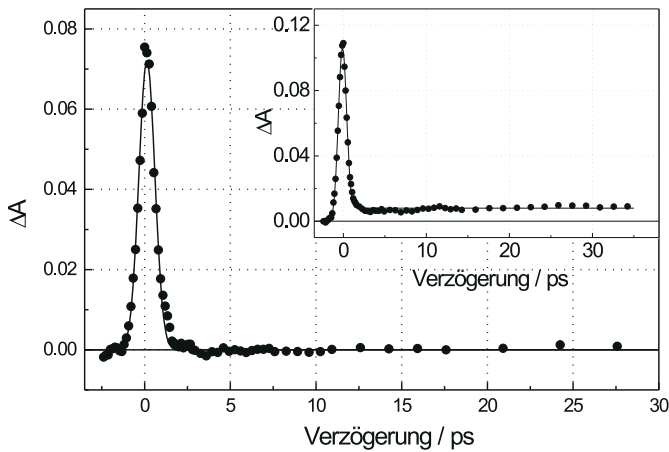


Abbildung 4.6: Zweiphotonen-Anregung von 2T unter den gleichen Bedingungen wie in Abb. 4.5, jedoch mit geringer Anregungsenergie; diese betrug 10,5 μJ . Bei 8,2 μJ konnte kein signifikanter Unterschied hierzu beobachtet werden, während bei Anregung mit 16 μJ (Teilbild) ein ähnliches Verhalten wie in Abb. 4.5 erkennbar wird.

Das auffälligste gemeinsame Merkmal aller Abbildungen ist der Peak zum Zeitnullpunkt. Dieser läßt sich als eine zusätzliche, überlagerte Zweiphotonen-Absorption von 2T inter-

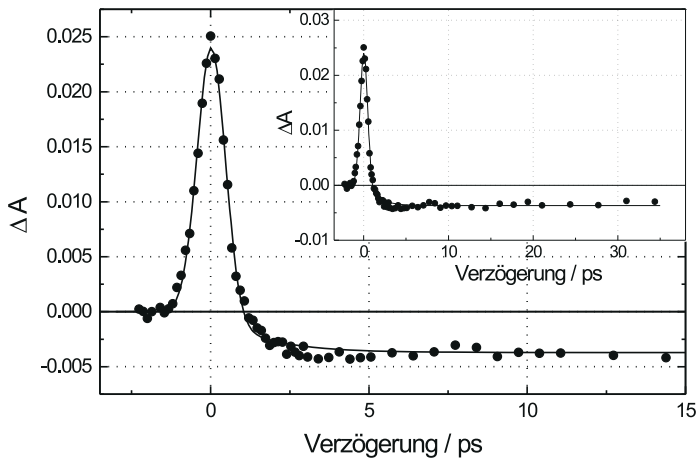


Abbildung 4.7: Zeitverhalten von 2T nach Anregung wie in Abb. 4.5 und Abb. 4.6, jedoch mit einer Anregungsenergie von nur $4,1 \mu\text{J}/\text{Impuls}$. Das Teilbild zeigt denselben Datensatz auf einer längeren Zeitskala.

pretieren, wobei jeweils ein Photon aus dem Anregungsimpuls und aus dem Testimpuls absorbiert wird. Als Resultat erhält man eine Autokorrelationsfigur (vgl. 1T in Kap. 4.1.2). Die hieraus gewonnenen Impulsdauern stimmen bei allen Anregungsenergien mit unabhängig davon durchgeführten Messungen mit konventionellen Autokorrelatoren überein. Im Unterschied zu gewöhnlichen Autokorrelationsmessungen sind die Intensitäten beider erzeugender Strahlen stark unterschiedlich. Es bietet sich mit diesem Ergebnis eine preiswerte und sehr einfach durchzuführende Methode zur Bestimmung der Impulsdauer bei Pump-Probe-Experimenten an, die eine Reihe von Vorteilen aufweist:

- Die Impulsdauermessung wird wie ein Pump-Probe-Experiment durchgeführt. Gemessen wird mit demselben Versuchsaufbau (Spiegel, Strahlteiler, Verzögerungsstrecke) direkt am Ort der Proben. Umbauten am Messplatz sind nicht erforderlich.
- Es sind keine Phasenbedingungen, wie bei der Verwendung von NLO-Kristallen zur Frequenzverdopplung, einzuhalten.
- Die Zweiphotonen-Absorption ermöglicht die Ausnutzung eines ganzen Wellenlängenbereiches; insbesondere auch Wellenlängen (z.B. $\lambda < 400 \text{ nm}$), bei denen geeignete NLO-Kristalle nicht zur Verfügung stehen, oder unverhältnismäßig teuer sind. Während der Messungen an 2T, 3T und 4T wurde dieses Verfahren bereits genutzt, um die Impulsdauer zu kontrollieren.
- Aus den maximalen ΔA -Werten folgt ein Zweiphotonen-Absorptionskoeffizient $\beta > 0,05 \text{ cm/GW}$, d.h. Impulsenergien im μJ -Bereich reichen bereits bei schwacher Fokussierung der Anregungsstrahlung aus, um gut messbare Signale zu erhalten.

Der Vergleich der Abbildungen 4.5, 4.6 und 4.7 offenbart deutliche Unterschiede der transienten Absorptionen bei Zeitverzögerungen, bei denen die Überlagerung von Test- und

Anregungsimpuls die Messwerte nicht mehr beeinflusst.

Bei vergleichsweise moderater Anregung ($4,1 \mu\text{J}/\text{Impuls}$, $500 \frac{\text{MW}}{\text{cm}^2}$ – Abb. 4.7) zeigt sich eine Lumineszenz, die bei höheren Anregungsintensitäten von einer Absorption überlagert wird (Abb. 4.5). Da die Triplettausbeute 0,99 beträgt [48], bietet sich für die Lumineszenz zunächst die Erklärung als Phosphoreszenz an. Jedoch konnte von Dr. E. Birckner am Institut für Physikalische Chemie nachgewiesen werden, dass die Phosphoreszenz von 2T im Bereich von 550 nm bis 700 nm liegt [54]. Dies ist konsistent mit den in Kap.2.1 (Abb. 2.3) gezeigten PD-PES-Experimenten [53, 54]. Bei der hier verwendeten Wellenlänge von 400 nm können jedoch noch Ausläufer der in 2T nur schwachen Fluoreszenz beobachtet werden (Abb. 4.4). Da die Zustände S_1 und T_2 für 2T fast bei derselben Energie liegen (Abb. 2.4), könnte durch die starke Kopplung beider Niveaus auch verzögerte Fluoreszenz (ISC vom Triplettssystem zum S_1 -Zustand) möglich sein. Auch können wegen schlechter Reinheit des erhältlichen Bithiophens und trotz wiederholter Reinigung mittels Rekristallisation geringe Verunreinigungen nicht ausgeschlossen werden. Die gute Nulllinie bei negativen Verzögerungszeiten zeigt jedoch, dass Einflüsse, die auf schlechte Justierung zurückgehen oder ein hoher Streulichtanteil keine Rolle spielen. Aufgrund der geringeren Anzahl angeregter Moleküle ist hier das Rauschen höher als bei Messreihen, die mit höherer Anregungsenergie gewonnen wurden.

Erhöht man die Anregungsenergie auf $8,2 \mu\text{J}$ (nicht als Bild gezeigt) oder $10,5 \mu\text{J}$ (Abb. 4.6), so verschwindet die beobachtete Fluoreszenz. Bei $16 \mu\text{J}$ (Teilbild in Abb. 4.6) und bei $21 \mu\text{J}$ (Abb. 4.5) tritt eine Absorption auf, die über mehr als 500 ps konstant bleibt, und deshalb als Triplett-Triplett-Absorption (TTA) identifiziert wird. Da die Teststrahlung in einem Wellenlängenbereich liegt, in dem TTA- und Fluoreszenz-Banden einander überlagert sind, zeigt sich hier offenbar eine Zunahme in der Besetzung des Triplettzustands T_1 mit steigender Anzahl angeregter Moleküle. Dies kann damit erklärt werden, dass die bei der Zweiphotonen-Anregung absorbierte Energie von 6,2 eV ($2 \cdot 400 \text{ nm}$) ausreicht, um Radikal-Kationen zu bilden. Zwar wurde das Ionisationspotential in der Gasphase zu 7,8 eV bestimmt [114], jedoch kommt es in Lösungsmitteln zu einer Absenkung der Ionisationsschwelle aufgrund der Polarisationsenergien des Lösungsmittels E_p^+ und E_p^- sowie der Elektronenaffinität des Akzeptors E_A und der Coulombenergie der wechselwirkenden geladenen Moleküle E_C [115]:

$$\Delta I = E_p^+ + E_p^- + E_A + E_C$$

Bei Abwesenheit eines Elektronen-Akzeptors gilt: $E_A \approx 0, E_C \approx 0$. Für diesen Fall wird von der Theorie ein Wert von etwa 2 eV für ΔI vorhergesagt [116]. In Experimenten z. B. an Anthrazen, Tetrazen oder Tetramethyl-*p*-phenylendiamin wurde dies bestätigt [117, 118]. Da hier mit 6,2 eV angeregt wird, ist bereits eine geringere Absenkung des Ionisationspotentials von 2T in Ethanol um 1,6 eV ausreichend, um Moleküle zu ionisieren und Radikal-

Kationen zu erzeugen. Bei der anschließenden Rekombination, die wegen des Fehlens eines geeigneten Elektronenakzeptors sehr schnell ablaufen muss, würde dann aufgrund der Spin-Statistik der Quantenmechanik die Bildung von Triplettzuständen (75%) gegenüber der Besetzung von Singulett-Zuständen (25%) stark bevorzugt. Dieser Mechanismus kann die starke Zunahme der TTA mit der Anregungsintensität gut erklären: Mit zunehmender Anregungsintensität steigt die Wahrscheinlichkeit für Zweiphotonen-Ionisation und damit die Besetzungszahl des bei der Rekombination bevölkerten absorbierenden Zustands T_1 .

Zur Anpassung der gemessenen Daten wurde eine sech^2 -Abhängigkeit für den Anteil der Autokorrelationsfunktion verwendet, und ein Aufbau-term der Form $C(1 - \exp(-\frac{t}{\tau_1}))$ für das Entstehen der transienten Absorptionen angenommen:

$$\Delta A = B \text{sech}^2 \frac{1,76t}{\tau_S} + C \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_1} \right) \right) \quad (4.2)$$

Aus der Breite der Autokorrelation τ_S errechnet sich die Impulsdauer τ_L zu: $\tau_L = \tau_S/1,55$. Die nach Gl. 4.2 berechneten Funktionen sind in den Abbildungen 4.5, 4.6 und 4.7 eingezeichnet. Die numerischen Werte für die unterschiedlichen Anregungsintensitäten wurden in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Abb.	E/ $\mu\text{J}/\text{Impuls}$	B	τ_L/fs	C	τ_1/fs
4.5	21	0,1454	627 ± 34	0,0156	397 ± 73
4.6	16	0,1057	629 ± 29	0,0070	353 ± 234
4.6	10,5	0,0723	620 ± 24	0,0000	–
–	8,2	0,0526	616 ± 23	-0,0004	–
4.7	4,1	0,0239	574 ± 36	-0,0030	589 ± 75

Tabelle 4.1: Parameter der mit Hilfe von Gl. 4.2 angepassten Kinetiken. Die berechneten Kurven sind in den Abbildungen Abb. 4.5, 4.6 und 4.7 eingezeichnet.

Wie es für gleich bleibende experimentelle Bedingungen erwartet wird, folgt aus allen Messungen etwa die gleiche Impulsdauer. Die Amplitude der Autokorrelationsfunktion nimmt mit sinkender Energie ab. Die Zeitkonstante τ_1 , die für den Aufbau der Fluoreszenz/Absorption bestimmt wird, liegt bei den Datensätzen, die mit hohen Anregungsenergien von 21 $\mu\text{J}/\text{Impuls}$ bzw. 16 $\mu\text{J}/\text{Impuls}$ aufgenommen wurden, innerhalb der Impulsdauer τ_L , die zum Zeitpunkt der damaligen Messungen recht lang war. Als Folge dieser Überlagerung erhält man aus dem Fit-Algorithmus große relative Fehler. Bei 8,2 μJ ist die bei langen Verzögerungszeiten verbleibende Absorbanzänderung mit -0,0004 zu klein,

um die Zeitkonstante für ihren Aufbau zuverlässig anzupassen. Die grundlegende Aussage aller fünf Messkurven (Abb. 4.5 bis Abb. 4.7), die von den Berechnungen gestützt wird, ist, dass sowohl die Lumineszenz, als auch die Absorption unmittelbar nach dem Anregungsimpuls bereits voll ausgebildet sind. Die zugrunde liegenden photophysikalischen Prozesse wie Relaxationen innerhalb der Singulett- und Triplett-Banden, sowie ISC, müssen folglich auf einer ultraschnellen Zeitskala (< 700 fs) ablaufen.

Trägt man die den Faktoren B (Amplitude der Autokorrelationsfunktion) und C („Offset“ bei langen Verzögerungszeiten) entsprechenden ΔA -Werte gegen die Anregungsintensität auf, so ergeben sich die in Abb. 4.8 und Abb. 4.9 gezeigten Abhängigkeiten. Der in Abb. 4.8 dominierende lineare Zusammenhang zeigt, dass die Interpretation einer Autokorrelationsmessung mit je einem Photon aus Anregungs- und Testimpuls zutrifft. Die quadratisch angepasste Funktion in Abb. 4.9 hingegen belegt den Ursprung der transienten Absorptionen bei langen Verzögerungszeiten aus der Zweiphotonen-Anregung durch den Anregungslaser. Ein darin enthaltener linearer Anteil trägt der überlagerten Fluoreszenz Rechnung.

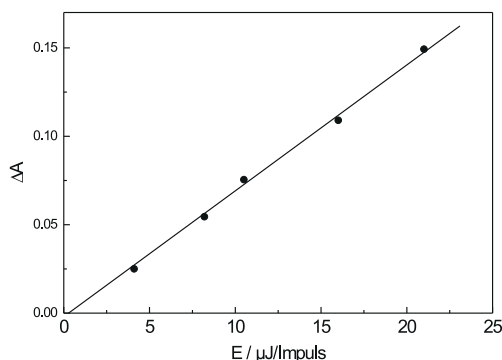


Abbildung 4.8: Intensitätsabhängigkeit von ΔA in 2T nach Zweiphotonenanregung im Maximum der Autokorrelationsfigur. Durchgezogene Kurve: lineare Anpassung.

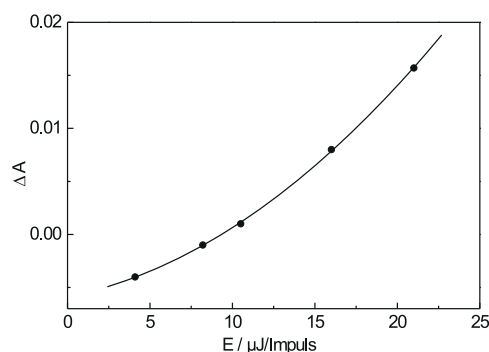


Abbildung 4.9: Intensitätsabhängigkeit von ΔA in 2T nach Zweiphotonenabsorption bei $\Delta t = 30$ ps. Durchgezogene Kurve: Quadratische Anpassung.

4.2.3 Zeitaufgelöste Spektren

In einem fortgeschritteneren Aufbaustadium des Laserspektrometers wurde es möglich, sowohl zeit- als auch spektral aufgelöste Messdaten nach Zweiphotonen-Absorption zu gewinnen. Hierfür wurde als Anregungswellenlänge $\lambda_{Anr.} = 375$ nm verwendet; dies entspricht einer Anregungsenergie von 6,6 eV. Die Konzentration von 2T in Ethanol betrug 0,2 mol/l. Um Verfälschungen durch den Chirp des Weißlichtkontinuums gering zu halten, wurde eine Küvette mit 2 mm Länge verwendet.

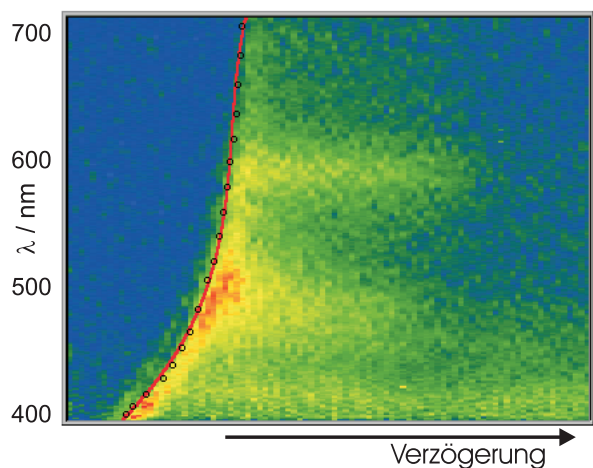


Abbildung 4.10: 2D-Darstellung des Originaldatensatzes nach Anregung von 2T. Die Abszisse entspricht einer (nicht-linearen) Zeitskala von -5 ps - 1.5 ns. Die Spektren sind in der Reihenfolge ihrer Messung dargestellt. Eine lineare Zeitskala (wie in den Kinetiken) unter Beachtung der tatsächlichen Verzögerungen, würde die angestrebte Übersicht zerstören. Die ΔA -Werte steigen von blau über grün, gelb, bis rot an. Es werden nur Absorptionen beobachtet. Der Chirp des Abfrage-Kontinuums ist deutlich zu erkennen. Die rote Kurve stellt die graphische Anpassung dar.

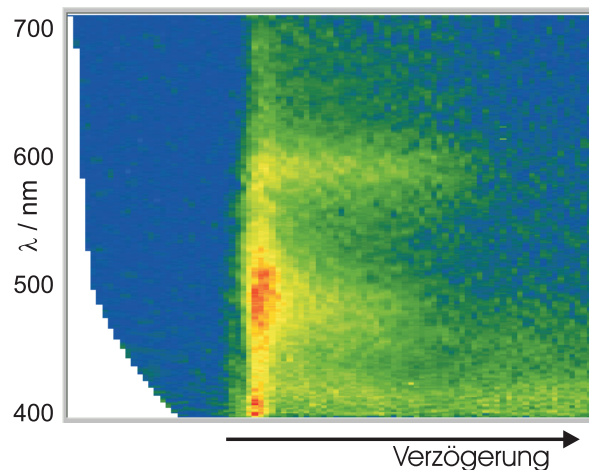


Abbildung 4.11: Daten aus Abb. 4.10 nach durchgeführter Chirpkorrektur. Entsprechend Kap. 3.3.2 wurde der Zeitnullpunkt für den untersuchten Testwellenlängenbereich mit dem aus Abb. 4.10, bestimmten Chirp korrigiert. Durch die „Verschiebung“ der Einzelspektren gegeneinander ergibt sich zu negativen Zeitverzögerungen ein Bereich, für den keine Daten existieren (weiß). Nach der Zweiphotonen-Anregung beobachtet man drei unterschiedliche Absorptionen, die als Banden um die Wellenlängen $\lambda=590$ nm, $\lambda=500$ nm und $\lambda=420$ nm zentriert sind.

Zweidimensionale Darstellungen des kompletten Datensatzes zeigen die Abbildungen 4.10 und 4.11. Um Aussagen über die zeitliche Abfolge der drei beobachteten Absorptionen treffen zu können, wurde das in Kap. 3.3.2 beschriebene Verfahren der Chirp-Korrektur des Weißlichtkontinuums angewendet. Da fast über den gesamten beobachteten Spektralbereich Absorptionen auftreten, ist es hiermit gut möglich, die Daten selbst zur Berechnung des Chirps heranzuziehen (die Abhängigkeit des Chirps zeigt die rot durchgezogene Kurve in Abb. 4.10). Die so korrigierten Daten der transienten Absorptionen ΔA sind in Abb. 4.11 als Funktion der Wellenlänge (400 nm - 710 nm) und der Zeitverzögerung (-5 ps - 1,5 ns) wiedergegeben.

Die in den Abb. 4.10 bzw. Abb. 4.11 sichtbaren drei unterschiedlichen Absorptionen sind in Abb. 4.12 für eine Zeitverzögerung von 5 ps dargestellt. Bedingt durch den niedrigen Wirkungsquerschnitt für Zweiphotonen-Absorption werden nur geringe Absorbanzänderungen registriert. Deshalb ist der Einfluss des Rauschens der CCD-Kamera erheblich. Dennoch erkennt man - ähnlich wie in Abb. 4.11 - deutlich zwei Maxima bei 500 nm (B) und 590

nm (C), sowie die Ausläufer einer weiteren Absorption bei 425 nm (A), die ihr Maximum bei kürzeren Wellenlängen hat, aber bei der vorliegenden Messung nicht vollständig aufgezeichnet werden konnte.

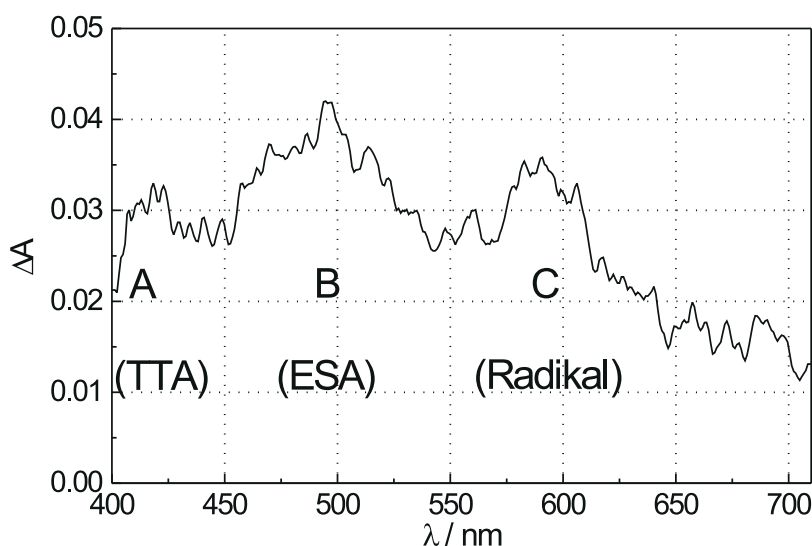


Abbildung 4.12: Spektrum aus dem in Abb. 4.11 gezeigten Datensatz für eine Zeitverzögerung von $\Delta t = 5$ ps. Mit A, B und C sind die ebenfalls in den Abbildungen 4.10 und 4.11 sichtbaren transienten Absorptionen markiert.

Um die drei in Abb. 4.12 markierten Absorptionen genauer zuzuordnen und charakterisieren zu können, wurden aus den Messserien die entsprechenden Kinetiken gebildet. Diese sind, für die Bereiche A, B und C in den folgenden Abbildungen 4.13 (A, $\lambda_{Test}=428$ nm), 4.14 (B, $\lambda_{Test}=500$ nm) und 4.15 (C, $\lambda_{Test}=590$ nm) gezeigt. Da die Daten einen hohen Rauschanteil aufweisen, wurde jeweils ein schmaler Bereich ($\Delta\lambda = \pm 3$ nm) gemittelt. Außerdem wurden auch Kinetiken bei einer Reihe benachbarter Wellenlängen untersucht (jeweils ca. 5 im Abstand von 5 nm), um Effekte, die auf statistische Schwankungen zurückzuführen sind, ausschließen zu können. Es ergaben sich jeweils weitgehend identische Kinetiken.

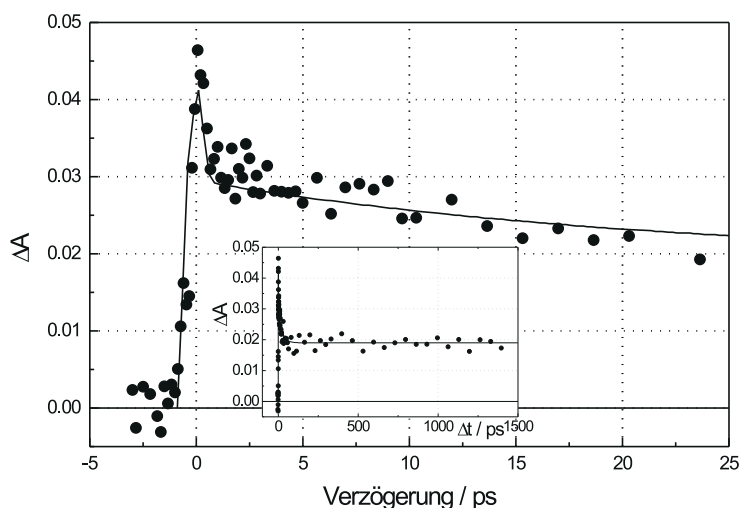


Abbildung 4.13: Kinetik von 2T nach Zweiphotonen-Anregung bei $\lambda_{Test} = 428$ nm (Absorption A in Abb. 4.12). Neben einem Anteil der Autokorrelation bei kurzen Verzögerungszeiten (<1 ps), wird vor allem der Abbau der hier überlagerten ESA beobachtet. Das eingefügte Bild zeigt den konstanten Anteil der ΔA -Werte bis 1,5 ns.

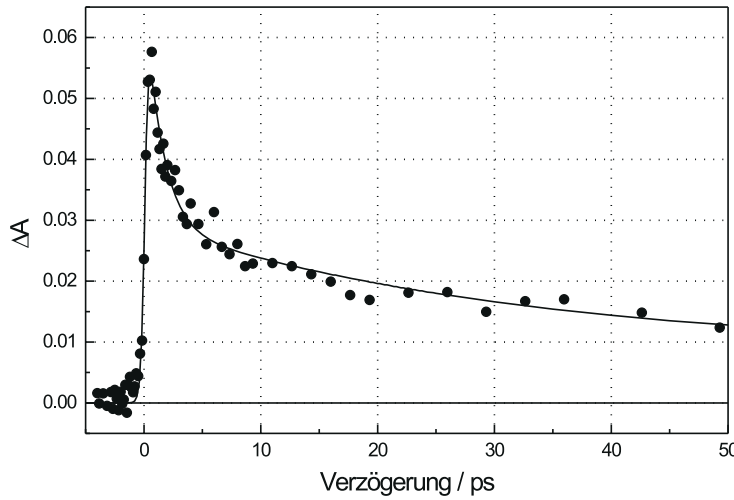


Abbildung 4.14: Kinetik von 2T nach Zweiphotonen-Anregung bei $\lambda_{Test} = 500$ nm. (Absorption B in Abb. 4.12). Man erkennt einen biexponentiellen Abfall der Absorption mit Zeitkonstanten von 1,7 ps und 30 ps.

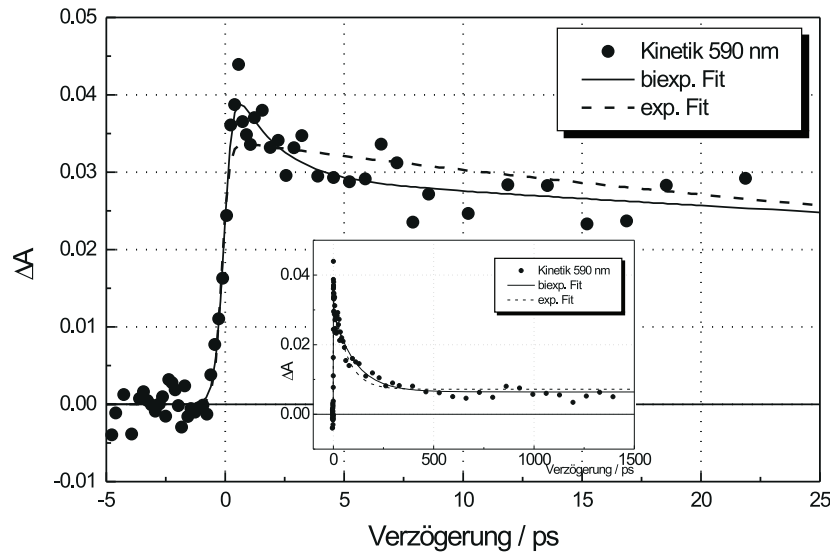


Abbildung 4.15: Kinetik von 2T nach Zweiphotonen-Anregung bei $\lambda_{Test} = 590$ nm. (Absorption C in Abb. 4.12). Wie die beiden Anpassungen an die Messdaten zeigen, können sowohl einfach exponentielle Prozesse (gestrichelte Kurve: $\tau=64$ ps), als auch doppelt exponentielle Prozesse (durchgezogene Kurve: Zeitkonstanten $\tau_1 = 1,7$ ps und $\tau_2 = 110$ ps.) angepasst werden. Die Abweichungen der einfach exponentiellen Funktion von den Daten sind jedoch deutlich größer. Das Teilbild zeigt den Datensatz bis zu Zeitverzögerungen von 1,5 ns

Interpretation

Die in Abb. 4.13 gezeigte Kinetik bei $\lambda_{Test} = 428$ nm (Absorption A in Abb. 4.12) zeigt deutlich den Einfluss mehrerer – zum Teil gegeneinander wirkender – Prozesse bei dieser Wellenlänge. Zunächst beobachtet man, ähnlich wie bei den Messungen mit gleichen Anregungs- und Testwellenlängen (Abschnitt 4.2.2), einen intensiven, schmalen Peak, der

auf die Auto-/Kreuzkorrelation² zwischen je einem Photon aus dem Anregungsimpuls und einem geeigneten Photon aus dem Abfragekontinuum zurückgeführt wird. Die aus den Parametern der angepassten Funktion bestimmte Halbwertsbreite entspricht einer Impulsdauer von (227 ± 72) fs. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der zeitgleich erfolgten direkten Messung der Impulsdauer mittels Einzelimpulsautokorrelator von (210 ± 25) fs überein. Es folgt ein exponentieller Zerfall der Absorption mit einer Zeitkonstanten von $(23,5 \pm 9,5)$ ps. Bis zu den längsten Zeitverzögerungen von ca. 1,5 ns wird eine Absorption beobachtet, die auf dieser Zeitskala nicht weiter abnimmt. Diese Absorption wird daher in Übereinstimmung mit der Literatur [44, 48, 49] als Triplett-Triplett-Absorption gedeutet. Betrachtet man die in der zweidimensionalen Abb. 4.11 dargestellten Absorptionen genauer, so erkennt man, dass dem Zerfall mit einer Zeitkonstanten von $\tau = 23,5$ ps auch Ausläufer der Absorption B überlagert sind. Als Beleg dient die Tatsache, dass die ermittelte Zeitkonstante 23,5 ps innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 9,5$ ps mit der Zeitkonstanten $\tau_2 = (32,4 \pm 4,9)$ ps bei 500 nm (Tabelle 4.2) übereinstimmt.

Entsprechend dieser Interpretation wurden die Messwerte mit einer Funktion angepasst, die sich wie folgt aus der Überlagerung von Autokorrelation (Index AKF), dem Abbau der Absorption bei 500 nm und dem Aufbau der TTA ergibt:

$$\Delta A_{Gesamt} = \Delta A_{AKF} + \Delta A_{Abbau\ Abs.\ B} + \Delta A_{Aufbau\ TTA} \quad (4.3)$$

$$\Delta A_{Gesamt} = \underbrace{B \operatorname{sech}^2 \frac{1,76t}{\tau_L}}_{\Delta A_{AKF}} + \underbrace{C \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)}_{\Delta A_{Abbau\ Abs.\ B}} + \underbrace{D \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)\right)}_{\Delta A_{Aufbau\ TTA}} \quad (4.4)$$

Wie die numerische Analyse ergibt, gelingt es vor allem wegen der Überlagerung der Autokorrelation mit Absorption B nicht, die Aufbauzeit für die TTA innerhalb akzeptabler Fehlergrenzen zu bestimmen. Anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse für 3T in Dioxan als Lösungsmittel, sowie aus Photoelektronenspektroskopie-Experimenten in der Gasphase [52, 53], lässt sich jedoch folgern, dass der Aufbau der TTA bei 2T noch schneller als bei 3T (1,8 ps) erfolgen sollte [54]. Unter diesen Umständen wird die Triplettbildung von anderen Prozessen (vor allem der Autokorrelation und der ESA) vollständig überlagert. In diesem Fall ist es gerechtfertigt, den Aufbau der TTA als instantan anzunehmen ($\tau_2 \rightarrow 0$), und den entsprechenden Bauterm in Gl. 4.4 mit der Konstanten D anzunähern. Die gute numerische Anpassung, die in Abb. 4.13 eingezeichnet ist, rechtfertigt diese Näherung. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 4.2 auf Seite 44 enthalten.

Die Kinetik bei $\lambda_{Test} = 500$ nm (Absorption B in Abb. 4.12) zeigt Abbildung 4.14. Nach dem Anstieg, der die Dauer des Anregungslaserimpulses widerspiegelt, wird ein doppelt

²Die Bezeichnung Autokorrelation wird der Übersichtlichkeit wegen beibehalten.

exponentieller Zerfall beobachtet. Die aus der numerischen Anpassung bestimmten Zeitkonstanten betragen $\tau_1 = (1,47 \pm 0,23)$ ps und $\tau_2 = (32,4 \pm 4,9)$ ps. Sowohl der Vergleich der „schnellen“ Zeitkonstante τ_1 mit der direkt gemessenen Laserimpulsdauer von etwa 200 fs, als auch der vergebliche Versuch, analog zur Kinetik bei 428 nm eine Autokorrelationsfunktion anzupassen, zeigen, dass die Ursache für die schnelle Komponente nicht mit der endlichen Dauer des Anregungsimpulses erklärt werden kann. Aus früheren Arbeiten [21, 48] ist bekannt, dass bei dieser Wellenlänge das Maximum der Excited State Absorption liegt, jedoch wurde damals bei Anregung mit 308 nm (im Maximum der Absorptionsbande) kein biexponentieller Zerfall beobachtet. Zwar wird ein biexponentielles Abklingen der Fluoreszenz bei $\lambda = 300$ nm berichtet [51], die Zeitkonstanten von $\tau_1 = 40$ ps und $\tau_2 = 100$ ps sind aber deutlich länger, als die hier beobachteten Zeiten. Auch betrug die Zeitauflösung nur 10 ps, so dass Zeiten von 1,47 ps nicht nachgewiesen werden konnten [51]. Die jetzt vorliegende Anregung mittels Zweiphotonen-Absorption und einer Energie von mehr als 6,6 eV verlangt jedoch eine Relaxation innerhalb des gesamten Singulett-Systems, bevor es zur ESA kommen kann. Dabei werden höhere Vibrations- oder Torsionsniveaus innerhalb der S_1 -Bande besetzt, die ihrerseits eine – wegen der weiter fortschreitenden Relaxation – kurzlebige Absorption bei der gleichen Wellenlänge zeigen können. Die Zeitkonstante von $\tau_1 = (1,47 \pm 0,23)$ ps entspräche damit dem Zerfall eines hinreichend gut absorbierenden Vibrations- oder Torsionsniveaus, wie es auch bei 3T gefunden wurde (nächstes Kapitel). Quantenchemische Rechnungen [111, 119] und Elektron-Streuexperimente [120] belegen eine Drehung der beiden Thiophenringe gegeneinander, und sagen einen Winkel für das Minimum der Energie im Grundzustand von ca. 36° voraus. Nach der Anregung des S_1 -Zustandes muss es folglich zur Planarisierung, d. h. zur Torsionsrelaxation innerhalb der S_1 -Bande kommen, da der niedrigste angeregte S_1 -Zustand eine planare Konformation aufweisen soll [48, 111, 119, 121].

Die Absorption um 590 nm (Abs. C in Abb. 4.12) wurde in zeitaufgelösten Messungen bislang noch nicht beobachtet. Die entsprechende Kinetik ist in Abb. 4.15 auf Seite 41 gezeigt. Auch hier registriert man ein biexponentielles Abklingen. Die Zeitkonstanten betragen $\tau_1 = (1,67 \pm 0,69)$ ps und $\tau_2 = (110 \pm 16)$ ps. Eine ebenfalls in Abb. 4.15 enthaltene, einfach exponentielle Anpassung mit $\tau = (67,3 \pm 8,4)$ ps weicht vor allem bei den sehr interessanten kurzen Zeitverzögerungen deutlich von den Messdaten ab; dies sieht man auch beim Vergleich der Korrelationskoeffizienten (einfach exponentiell: $r^2 = 0,94 \leftrightarrow$ biexponentiell: $r^2 = 0,98$).

Die Anregung mittels Zweiphotonen-Absorption entspricht einer Energiezufuhr von 6,62 eV. Das Ionisationspotential in der Gasphase wurde von Nagashima et al. [114] mit 7,8 eV angegeben. Aufgrund der bereits im vorangegangenen Kapitel 4.2.2 erwähnten Absenkung

des Ionisationspotentials in Lösungsmitteln um etwa 2 eV, können bei den hier durchgeführten Experimenten ionisierte 2T-Moleküle, d. h. Radikal-Kationen am Anfang einer ganzen Kette der Relaxationsprozessen stehen. Bereits 1990 wurden von Evans und Scaiano [122] Absorptionen bei 420 nm und 580 nm gefunden, die als Radikalabsorptionen gedeutet wurden. Da diese Untersuchungen ohne Zeitauflösung durchgeführt wurden, konnten die entstehenden Radikal-Kationen nur mit Hilfe eines Elektronenakzeptors (TCNE: Tetracyanoethylen) nachgewiesen werden. In den hier dargestellten Experimenten wurden jedoch keine chemischen Zusätze verwendet, die als Elektronenakzeptoren wirken. Deshalb „spürt“ hier das ins Lösungsmittel freigesetzte Elektron den positiv geladenen Molekülrumpf hinter sich, und es kommt in kurzer Zeit zur schnellen Rekombination (*Geminate Recombination*), so dass – anders als bei Experimenten mit Elektronenakzeptoren – sehr kurze Zeitkonstanten für die Geminate Recombination der Radikal-Kationen beobachtet werden. Falls das Elektron dieser Rekombination entkommen kann, wird es mit anderen positiv geladenen 2T-Molekülen auf einer längeren Zeitskala rekombinieren. Der biexponentiellen Verlauf der Kinetik in Abb. 4.15 kann dementsprechend als der Abbau der Radikal-Absorption durch zwei unterschiedliche Rekombinations-Prozesse verstanden werden. Dies erklärt auch die großen Unterschiede in den ermittelten Zeitkonstanten von $\tau_1 = (1,7 \pm 0,7)$ ps für Geminate Recombination und $\tau_2 = (110 \pm 16)$ ps für die Rekombination, bei der Kation und Elektron von unterschiedlichen 2T-Molekülen stammen. Möglicherweise begünstigt auch das Vorliegen von unterschiedlichen Konformeren (*cis*- und *trans*-Konformation) bei dieser hohen Anregungsenergie die Bildung zweier Rekombinationsprozesse. Radikalbildung und Rekombinations-Prozesse wurden für 3T, das in eine TiO₂-SiO₂ Hybrid-Polymer-Matrix eingebracht war, bereits beobachtet [47]. Die Rekombination erfolgte ebenfalls biexponentiell und wurde mit zwei Zeitkonstanten von $\tau_1 = 30$ ps und $\tau_2 = 190$ ps beschrieben. Der erwähnten Radikal-Absorption des 2T bei 420 nm [122] konnte in der entsprechenden Kinetik bei $\lambda = 428$ nm keine eigene Zeitkonstante zugeordnet werden. Dies ist auf die wechselseitige Überlagerung von Autokorrelation, Relaxation der ESA, Aufbau der TTA, einen geringen Anteil Fluoreszenz und der Radikal-Kationen-Absorption bei dieser Wellenlänge zurückzuführen.

Abb.	Abb. 4.11	Zuordnung	λ/nm	τ_L	τ_1/ps	τ_2/ps
4.13	A	TTA	428	227 ± 72	—	$23,5 \pm 9,5$
4.14	B	ESA	500	199 ± 18	$1,5 \pm 0,2$	$32,4 \pm 4,9$
4.15	C	Radikal	590	213 ± 32	$1,7 \pm 0,7$	110 ± 16

Tabelle 4.2: Parameter der angepassten Messkurven für die Absorptionen bei 428 nm, 500 nm und 590 nm.

Einen Überblick über alle angesprochenen Prozesse, die die Ursache der verschiedenen beobachteten Kinetiken in 2T bilden, zeigt Abbildung 4.16.

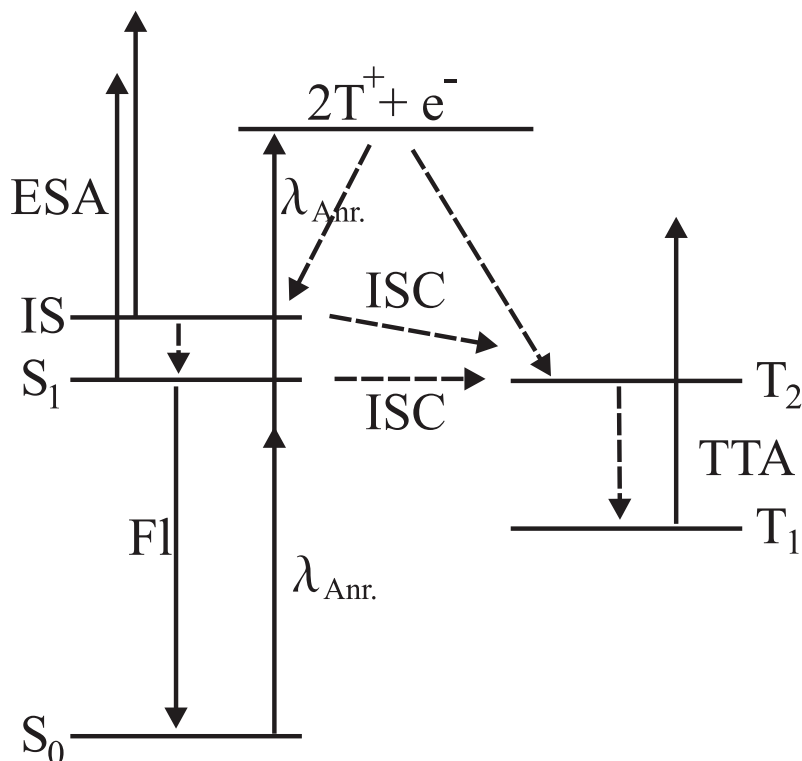


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der im Text genauer erläuterten relevanten Prozesse bei der Relaxation von 2T nach Zweiphotonen-Anregung mit $\lambda_{Anr.} = 375$ nm. Die Rekombination von Radikalen führt zur Besetzung von Triplett- und Singulettzuständen.

Während der Laser-Anregung mit $2 \cdot \lambda_{Anr.}$ werden Radikal-Kationen ($2T^+$) gebildet. Die dabei ins Lösungsmittel freigesetzten Elektronen können entweder der sofortigen Rekombination entkommen, oder unterliegen der Geminat Rekombination. Der hieraus resultierende biexponentielle Zerfall mit Zeitkonstanten von (110 ± 16) ps und $(1,7 \pm 0,7)$ ps führt zu angeregten Molekülen im Singulett- und im Triplett-System, sowie möglicherweise direkt zum Grundzustand S_0 .

Entsprechend der Spin-Statistik sollten sich 75% der rekombinierten Moleküle in einem Triplettzustand befinden. Durch Relaxation innerhalb des Triplett-Systems wird der niedrigste Triplett-Zustand T_1 bevölkert; dies wird anhand der TTA beobachtet. Die Relaxation im Singulett-System führt zur Bevölkung des niedrigsten angeregten Zustand S_1 , dessen Besetzung durch die ESA nachgewiesen wird. Von hier kommt es zur Fluoreszenz (ca. 1%), und vor allem zum Intersystem Crossing $S_1 \rightarrow T_2$ (ca. 99%). Wie von Weinkauff et al. [52, 53] und Rentsch et al. [54] gezeigt wurde, liegen beide Zustände bei fast identischer Energie; dies begünstigt den ISC-Prozess und ermöglicht die außerordentlich hohe Triplettquantenausbeute von ca. 99% bei 2T. Aufgrund der nur geringen Absorpti-

onsänderungen als Folge der Zweiphotonen-Anregung und der Überlagerung der einzelnen Absorptionsbanden sowie der Autokorrelation kann weder der Aufbau der TTA noch der Aufbau der ESA direkt nachgewiesen werden.

Während die Existenz und die energetische Lage aller in Abb. 4.16 gezeigten Singulett- und Triplett-Niveaus inzwischen gesichert ist (vgl. vor allem Ref. [52–54]), kann über einen Zustands IS, der möglicherweise während einer Planarisierung des angeregten 2T-Moleküls besetzt wird, vorerst nur spekuliert werden. Von den vorliegenden Messungen deutet die biexponentielle Kinetik der ESA auf die Existenz eines solchen Zustands hin. Sowohl die quantenchemischen Rechnungen zur Konformation von 2T im Grund- und im ersten angeregten Zustand [111, 119], als auch die im folgenden Kapitel beschriebenen Ergebnisse, die bei der detaillierten Untersuchung von 3T gewonnen wurden, untermauern eine solche Deutung.

Lösungsmittelabhängigkeit

Aufgrund des Mangels an geeigneten Lösungsmitteln, die nicht selbst unter den Bedingungen der Zweiphotonen-Anregung fluoreszieren, war es nicht möglich, die Lösungsmittelabhängigkeit der beschriebenen transienten Absorptionsänderungen näher zu untersuchen. Jedoch wurden die Spektren der stationären Absorptionen in einer Reihe von Lösungsmitteln mit zum Teil sehr hohen Konzentrationen (bis 0,5 mol/l) in einem Absorptionsspektrometer (Zeiss M400) untersucht. Die verwendeten Lösungsmittel waren Dioxan, Ethanol, Methanol, Ethylenglykol, Dimethylsulfoxid, Dibromethan, Methylenchlorid und Cyclohexan. Es wurden geringe, bereits bekannte bathochrome und hypsochrome Verschiebungen der gesamten Spektren registriert, jedoch konnten auch bei den höchsten Konzentrationen keinerlei zusätzliche Absorptionen, die im Fall von Dimerisierung oder Aggregation der 2T-Moleküle verursacht werden würden, und wie sie z.B. bei der Lösung von 3T in Dibromethan auftraten, nachgewiesen werden. Dies zeigt auch, dass derartige Effekte nicht zur Erklärung der Absorption bei 590 nm, die als Radikalabsorption gedeutet wird, herangezogen werden können, und liefert damit indirekt ein weiteres Argument für diese Interpretation.

4.3 Terthiophen

4.3.1 Stationäre Spektren

Von grundlegender Bedeutung für die Untersuchung und das Verständnis von 3T sind die stationären Spektren von Absorption und Fluoreszenz. Diese sind sowohl in der Literatur als auch aus Arbeiten, die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wurden, bekannt [21, 44, 48, 49], und sind in Abb. 4.17 für Dioxan als Lösungsmittel dargestellt. Man erkennt eine scheinbar unstrukturierte Absorptionsbande, deren Maximum bei $\lambda = 355$ nm liegt. Ursache dafür ist, dass die 3T Moleküle im Grundzustand (bei Raumtemperatur, in Lösung) nicht in planarer Form vorliegen, sondern dass verschiedene nicht-planare Konformere eine Verteilung um den energetisch günstigsten Gleichgewichtszustand einnehmen. Die Fluoreszenzbande, deren Maximum bei $\lambda = 430$ nm zu finden ist, zeigt dagegen eine deutlicher ausgeprägte Strukturierung. Hieraus schließt man auf eine weitgehend planare Konfiguration für den niedrigsten - fluoreszierenden - Anregungszustand. Quantenchemische Rechnungen [111, 123] bestätigen diese Annahme: Durch die Änderung der Elektronenverteilung bei Anregung des S_1 -Zustands und die Bildung eines delokalisierten π -Elektronensystems bekommen die chemischen Bindungen zwischen den einzelnen Thiophenmonomeren einen stärkeren Doppelbindungscharakter (Kohlenstoffatome 4 und 6 bzw. 9 und 11 in Abb. 2.1 auf Seite 6 in Kap. 2.1.) Dies führt zur Planarisierung im angeregten Zustand S_1 .

Tiefer gehende Informationen über intramolekulare Vorgänge erhält man, wenn man jeweils die negativen 2. Ableitungen beider stationärer Spektren bildet, die ebenfalls (normiert und geglättet) in Abb. 4.17 zu sehen sind. Mit Hilfe dieses einfachen mathematischen Verfahrens werden die Strukturen im Fluoreszenzspektrum wesentlich besser sichtbar. Man erkennt deutlich vier Maxima (in Abb. 4.17 markiert mit \bullet). Das bei der höchsten Energie (3,069 eV) gelegene Maximum entspricht dem Übergang zwischen den niedrigsten Schwingungsniveaus der Zustände S_1 und S_0 , d. h. dem Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ (0,0). Die Energie von $(3,069 \pm 0,015)$ eV stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen gut mit anderen Ergebnissen, die mit Hilfe der optischen oder der Photoelektronen-Spektroskopie gewonnen wurden, überein [53, 123]. Die Vorteile der Bildung der negativen 2. Ableitung zeigen sich besonders am Absorptionsspektrum. Hier werden drei Maxima (in Abb. 4.17 mit \circ markiert) erkennbar, die im Spektrum nicht sichtbar sind. Die Energieabstände dazwischen betragen in allen Fällen etwa $(0,180 \pm 0,015)$ eV (s. a. Tab. 4.3 auf Seite 49). Dieser Wert wird in quantenchemischen Rechnungen [111] der C=C Streckmode zugeordnet, die an diesen elektronischen Übergang koppelt. In hochauflösenden Messungen bei tiefen Temperaturen konnte diese

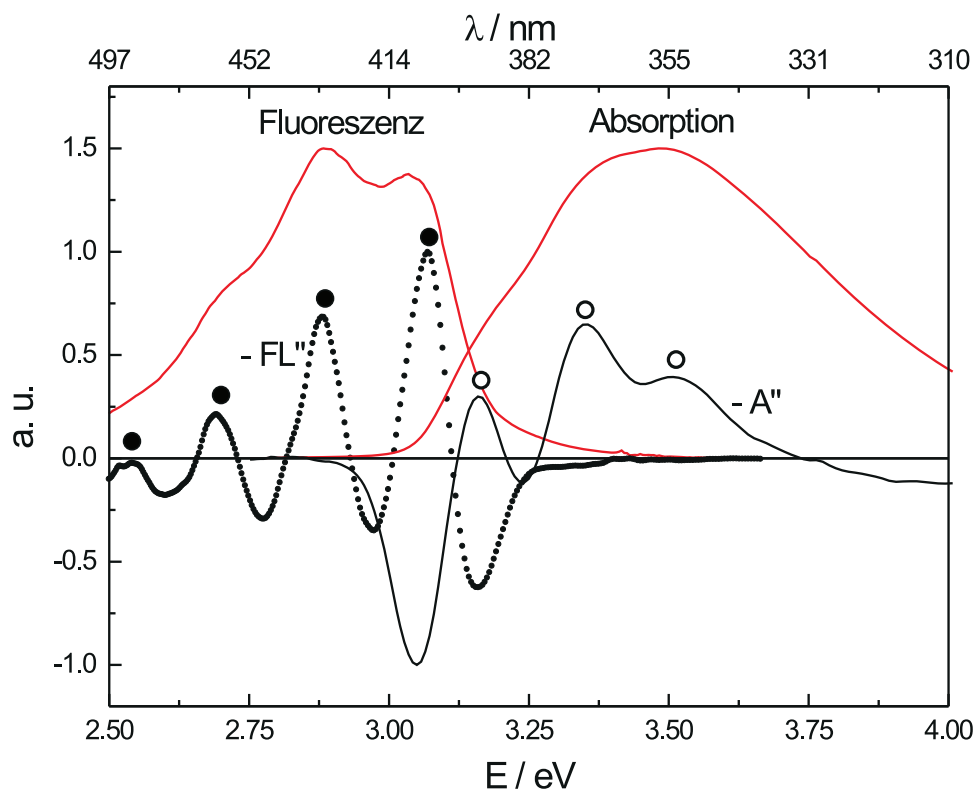


Abbildung 4.17: Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Terthiophen (normiert auf 1.5), sowie - jeweils darunter - die entsprechenden negativen zweiten Ableitungen (normiert auf 1). Die mit • und ◦ markierten Maxima sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Mode direkt beobachtet werden [124]. Die dominierende Rolle der C=C-Streckschwingung legt den Schluss nahe, dass die Thiophenringe selbst sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand S_1 weitgehend planar sind, und sich nur die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen signifikant ändern.

Darüberhinaus kann aus den Ableitungen in Abb. 4.17 mit guter Genauigkeit die Stokes'sche Verschiebung zwischen den Übergängen $S_1 \leftarrow S_0 (0,0)$ und $S_1 \rightarrow S_0 (0,0)$ bestimmt werden. Diese ist ein Maß für die Geometrieänderung eines Moleküls zwischen Grundzustand und ersten angeregten Zustand. Sie errechnet sich aus dem Abstand des energetisch höchstgelegenen Maximums der negativen 2. Ableitung der Fluoreszenz zu dem energetisch niedrigstgelegenen Maximums der Ableitung des Absorptionsspektrums. In Dioxan ergibt sich ein Wert von 0,089 eV. Alle numerischen Werte sind in Tab. 4.3 zusammengefasst.

Absorptionsmaximum		Fluoreszenzmaximum		$S_1 \leftarrow S_0$ (0,0)	$S_1 \rightarrow S_0$ (0,0)
eV	nm	eV	nm		
3,158	393	2,519	493	3,158	3,069
3,352	370	2,692	461		
3,520	353	2,879	431		
-		3,069	404		

Tabelle 4.3: Lage der Maxima der neg. 2. Ableitungen von Fluoreszenz- und Absorptionsspektren (vgl. Abb. 4.17), sowie der Übergänge $S_1 \leftarrow S_0$ (0,0) und $S_1 \rightarrow S_0$ (0,0). Die daraus berechnete Stokes'sche Verschiebung beträgt 0.089 eV.

4.3.2 Untersuchungen des Ausbleichverhaltens

Den Ausgangspunkt für die zeitaufgelösten Untersuchungen an Terthiophen bildeten die Messungen des Ausbleichverhaltens (engl. „Bleaching“) im Bereich der stationären Absorptionsbande um $\lambda = 355$ nm (siehe Abb. 4.17 in vorangehenden Abschnitt). Nachdem der Anregungsimpuls den niedrigsten elektronischen Singulett-Zustand S_1 , bzw. Vibrationsniveaus innerhalb der S_1 -Bande bevölkert hat, wird mit einem Probeimpuls bei der gleichen Wellenlänge zeitaufgelöst die Absorbanzänderung ΔA mit dem in Kap. 3.3.1 beschriebenen Aufbau registriert. Diese ist im Bereich des Bleachings ein Maß für den Anteil der Moleküle, die noch nicht wieder in den Grundzustand relaxiert sind. Im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit präsentierten Messungen wurde hier nicht unter dem „magischen Winkel“ gemessen, sondern die Polarisationsrichtung des Anregungslasers war parallel zu derjenigen des Testlasers einjustiert.

Um die Abhängigkeit der Absorbanzänderung von der Anregungswellenlänge näher zu untersuchen, wurde die Wellenlänge des gesamten Lasersystem im Bereich von 740 nm bis 810 nm durchgestimmt. Mit der zweiten Harmonischen als Anregungswellenlänge (370 nm bis 405 nm) ist es somit gut möglich, auch höhere Vibrationsniveaus des S_1 -Zustands anzuregen, die in der zu langen Wellenlängen abfallenden Flanke des stationären Absorptionsspektrums liegen (s. a. Abb. 4.17).

Von den so gewonnenen Datensätzen sind repräsentative Kinetiken bei drei unterschiedlichen Wellenlängen, nämlich $\lambda = 374$ nm (in der Nähe des Absorptionsmaximums), $\lambda = 385$ nm (Mitte der langwelligen Flanke), und $\lambda = 400$ nm (am Rand der Absorptionsbande) in den Abbildungen Abb. 4.18, Abb. 4.19 und Abb. 4.20 gezeigt. In den eingefügten Teilbildern ist jeweils das Verhalten bei Verzögerungszeiten bis zu 1,5 ns zu erkennen.

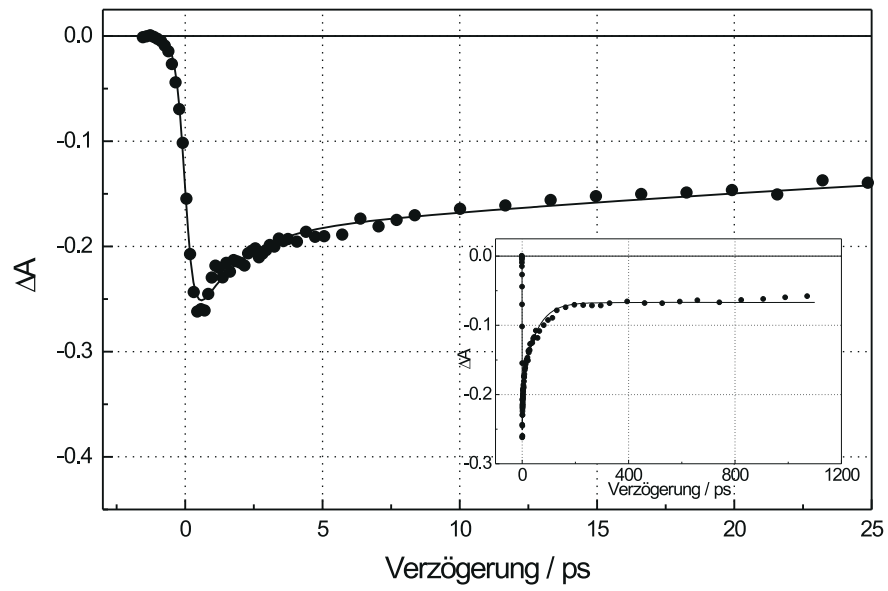


Abbildung 4.18: ΔA Werte bei Anregungs- und Abfragewellenlängen von $\lambda_{Anr.} = \lambda_{Test} = 374$ nm. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach Gl. 4.11. Das Teilbild zeigt den kompletten Datensatz bis zur maximalen Zeitverzögerung von 1090 ps.

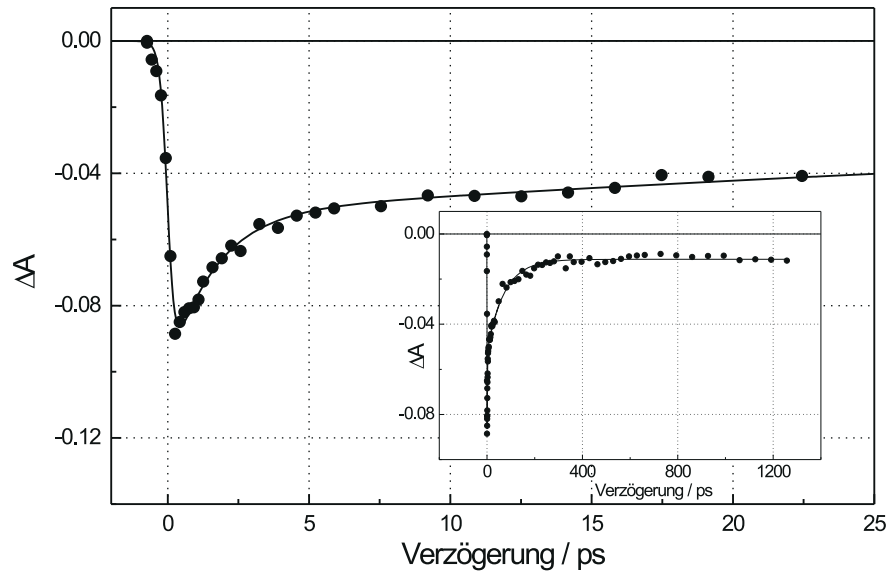


Abbildung 4.19: ΔA Werte bei Anregungs- und Abfragewellenlängen von $\lambda_{Anr.} = \lambda_{Test} = 385$ nm. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach Gl. 4.11. Das Teilbild zeigt den kompletten Datensatz bis zur maximalen Zeitverzögerung von 1250 ps.

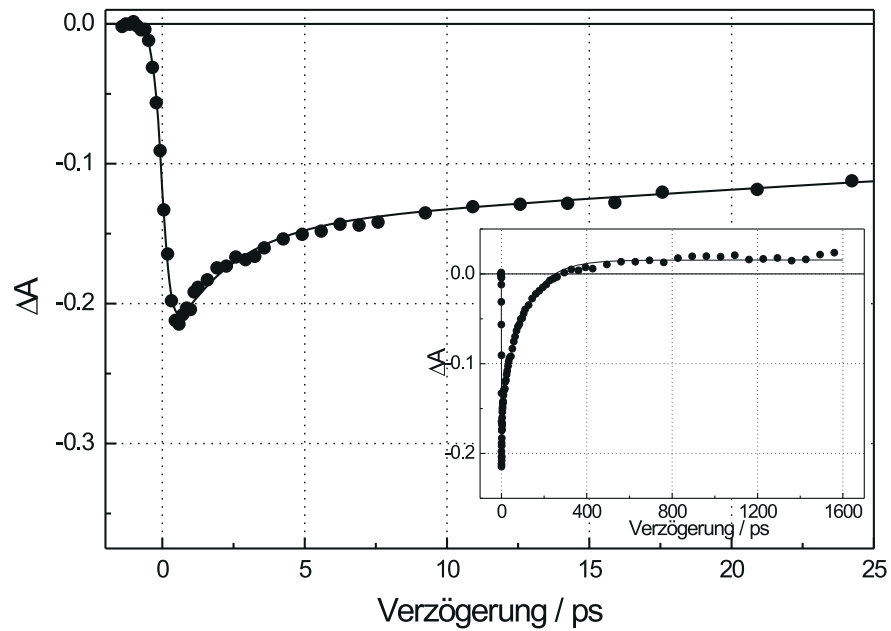


Abbildung 4.20: ΔA Werte bei Anregungs- und Abfragewellenlängen von $\lambda_{Anr.} = \lambda_{Test} = 400$ nm. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach Gl. 4.11. Das Teilbild zeigt den kompletten Datensatz bis zur maximalen Zeitverzögerung von 1570 ps.

Während des Anregungsimpulses ist bei allen Datensätzen ein sehr schneller Anstieg des Bleachings (d. h. ein Abfall der optischen Dichte ΔA) innerhalb von wenigen hundert Femtosekunden zu beobachten.

Deutliche Abhängigkeiten von den Anregungs- und Testwellenlängen zeigen sich im anschließenden Abfall des Ausbleichens. Die Kinetiken können jedoch nicht mit einfach exponentiellen Funktionen wiedergegeben werden. Dies würde erwartet, wenn die Kinetik lediglich durch die Wiederbevölkerung des Grundzustands mit der Zeitkonstante für die Lebensdauer des angeregten S_1 -Zustandes bestimmt wäre. Stattdessen beobachtet man, dass die Kinetiken durch zwei Zeitkonstanten charakterisiert sind. Die kürzere dieser beiden Zeitkonstanten liegt im Bereich von 2 ps, und wurde bislang noch nicht in anderen Experimenten beobachtet. Die längere Zeitkonstante ist signifikant von der Wellenlänge abhängig; sie nimmt von ca. 50 ps bei Anregungs- und Testwellenlängen von 374 nm bis auf 107 ps bei Wellenlängen von 400 nm zu und scheint sich der Fluoreszenzlebensdauer von 3T, deren kürzester experimentell bestimmter Wert bei 135 ps liegt [125], anzunähern. Bei langen Verzögerungszeiten, d. h. nachdem alle schnell ablaufenden Prozesse (Auf- und Abbau von Fluoreszenz, Bleaching und ESA, sowie Aufbau der TTA) abgeschlossen sind ($\Delta t > 300$ ps), verläuft die optischen Dichte annähernd konstant, wobei die absoluten ΔA -Werte ebenfalls stark von der Anregungswellenlänge abhängig sind. Bei Anregung mit

$\lambda = 374$ nm (Abb. 4.18) und $\lambda = 385$ nm (Abb. 4.19) beobachtet man negative ΔA -Werte (-0,067 bzw. 0,011), während bei Anregung mit $\lambda = 400$ nm (Abb. 4.20) positive ΔA -Werte (+0,015) gemessen werden.

Interpretation

Der Anstieg des Bleachings kann durch die zum Zeitpunkt der Messungen recht langen Impulsdauern von ca. 350 fs erklärt werden. Die Anstiegszeiten im Bereich von 600-700 fs entsprechen somit etwa der Zeitdauer, während der durch den Laserimpuls Moleküle in den Zustand S_1 angeregt werden. Der Abfall des Bleachings auf ein konstantes Niveau bei sehr langen Verzögerungszeiten wird durch mehrere unterschiedliche Prozesse in diesem Spektralbereich hervorgerufen:

1. Die im Laufe der Relaxation durch Intersystem Crossing gebildeten Moleküle im Triplettssystem zeigen im niedrigsten Triplettzustand T_1 eine starke Triplett-Triplett-Absorption, die der stationären (Singulett-)Absorptionsbande teilweise überlagert ist.
2. Die Triplettlebensdauer beträgt 88 μs [48], d.h. die durch die optische Anregung erzeugten Moleküle in Triplettzuständen relaxieren innerhalb der dem Experiment zugänglichen Zeitverzögerung (max. 1,5 ns) praktisch nicht zum Grundzustand S_0 , sondern werden nach ihrer Bildung durch den konstanten Beitrag zur Absorption bei allen gemessenen Zeitverzögerungen nachgewiesen.
3. Angeregte 3T-Moleküle in S_1 relaxieren z.T. in den Grundzustand S_0 , und tragen somit wieder zur Absorption in diesem Spektralbereich bei. Entsprechend der hohen Triplettquantenausbeute in Dioxan von 95% liegt dieser Anteil bei 5%.

Die Fluoreszenzlebensdauer des S_1 -Niveaus von 3T wurde von verschiedenen Forschergruppen zu 135 ps - 210 ps bestimmt [21, 44, 48, 49, 51, 126–128]. Die relativ große Unsicherheit beruht auf unterschiedlichen verwendeten Messmethoden und Versuchsbedingungen (z.B. Konzentration oder Art des Lösungsmittels). Die aktuellsten Werte, die mittels der „Fluorescence-Upconversion“-Technik gewonnen wurden, liegen bei (160 ± 15) ps [128]. Die Relaxation zwischen höheren angeregten S_1 -Schwingungsniveaus erfolgt innerhalb weniger hundert Femtosekunden [129, 130]. Insbesondere die schnelle Zeitkonstante von ca. 2 ps kann folglich mit den bereits bekannten Relaxationsprozessen in 3T nicht erklärt werden. Üblicherweise erwartet man nach Anregung der S_1 -Bande die erwähnte schnelle Relaxation innerhalb des Systems der Schwingungszustände, gefolgt von Fluoreszenz, innerer Konversion und Intersystem Crossing aus dem niedrigsten S_1 -Vibrationsniveau. Die zugehörigen

Raten (k_F , k_{IC} und k_{ISC}) summieren sich bei derartigen Relaxationen zu einer einzigen effektiven Ratenkonstante; diese Rate würde einen einfach-exponentiellen Zeitverlauf der Reaktion charakterisieren. Dieses einfache Modell kann ein biexponentielles Verhalten, wie es im Experiment beobachtet wird, offenbar nicht erklären.

Ein Hinweis auf den zugrunde liegenden Prozess kann allerdings aus dem konstanten Verlauf bei langen Verzögerungszeiten abgeleitet werden: Die Triplett-Triplett-Absorption, die sich hier bemerkbar macht, kann ihre Ursache im durchgeführten Experiment nur in effektivem Intersystem Crossing aus dem Singulett-System haben.³ Würde das ISC ausschließlich vom niedrigsten angeregten S_1 -Zustand starten, so müsste die TTA mit derselben Zeitkonstanten zunehmen wie die Fluoreszenz abnimmt – also mit 135 ps - 210 ps.

Der nachgewiesene biexponentielle Verlauf kann jedoch erklärt werden, wenn man die Existenz eines Prozesses für ein zusätzliches effektives Intersystem Crossing annimmt. Dieser Prozess für ISC aus einem oder mehreren höheren Vibrationsniveaus kann nur auf einer sehr schnellen Zeitskala stattfinden, da die Relaxation innerhalb der S_1 -Bande – wie oben angeführt [129] – ebenfalls sehr schnell abläuft. Die hierdurch hervorgerufene rasche Bevölkering des Triplettsystems und des absorbierenden T_1 -Zustandes muss einen entsprechend schnellen Anstieg der TTA zur Folge haben. Dies wiederum führt aufgrund der Überlagerung von Fluoreszenz und TTA in dem gewählten Wellenlängenbereich zu einem schnellen Abfall des Bleachingsignals wie es in allen Messkurven beobachtet wird.

Um die Daten mit einem physikalisch und mathematisch begründeten Modell zu simulieren, das auf diesen Gedanken aufbaut, wurde ein System von Differentialgleichungen erstellt, das die relevanten Prozesse, die in Abb. 4.21 veranschaulicht werden, berücksichtigt:

Terthiophen-Moleküle werden durch den Laserimpuls $P(t)$ in den (zunächst nicht näher bestimmten) intermediären Zustand IS angeregt. Falls die Anregungsenergie darüber liegt, relaxieren die Moleküle innerhalb der Impulsdauer in den Zustand IS; dieser Prozess wird deshalb nicht explizit berücksichtigt.

Die Relaxation erfolgt einerseits im Singulett-System durch Fluoreszenz (Rate k_F) und interne Konversion (Raten k_{IC} und k_{S1}), andererseits durch ISC, das gemäß dem vorgeschlagenen Energieschema nun an zwei Stellen auftreten kann: Direkt nach der Anregung des Zustandes IS ist der Übergang $IS \rightarrow T_\mu$ (Rate k_{ISC1}) möglich; nach der schnell ablaufenden

³Die experimentellen Parameter (Anregungsenergie, Fokussierung) wurden bei allen hier diskutierten Messungen so gewählt, dass keine Moleküle ionisiert werden können, d. h. anders als bei Experimenten mit höherer Anregungsenergie (Kap. 4.3.3.3) oder Multi-Photonen-Ionisation (vgl. 1T, 2T), spielen hier nur Einphotonen-Prozesse eine Rolle, die die zur Ionisation der Moleküle benötigte Energie nicht zur Verfügung stellen können. Es können also keine Triplettzustände durch die Rekombination von Radikal-Kationen mit Elektronen gebildet werden.

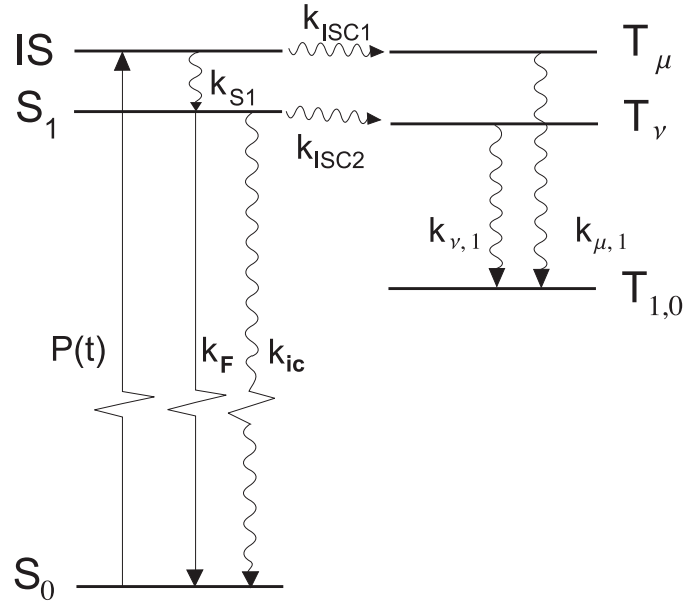


Abbildung 4.21: Termschema zur Modellierung des Ausbleichverhaltens von 3T. S_x : Singulett-Niveaus; T_x : Triplett-Zustände. Nicht eingezeichnet wurden Vibrationsniveaus, die den einzelnen elektronischen Zuständen überlagert sind.

Relaxation $IS \rightarrow S_1$ (k_{S1}) spielt nur noch der Übergang $S_1 \rightarrow T_\nu$ (Rate k_{ISC2}) eine Rolle. Die genaue Natur und energetische Lage der Zustände T_μ und T_ν bleibt zunächst noch unbestimmt – es könnten sowohl Vibrationsniveaus des T_1 -Zustandes, als auch von T_1 unabhängige elektronische Zustände sein. Die Moleküle in diesen Zuständen relaxieren zum niedrigsten Triplett-Zustand $T_{1,0}$ (Raten $k_{\mu,1}$ und $k_{\nu,1}$). Da die Phosphoreszenz zum S_0 -Zustand auf einer Zeitskala von hundert μs stattfindet [48, 50], kann sie hier vernachlässigt werden.

Für die Besetzungszahldichten $[S_0]$, $[S_1]$, $[IS]$, $[T_\mu]$, $[T_\nu]$ und $[T_{1,0}]$ ergibt sich gemäß dieses Modells das folgende Ratengleichungssystem:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[IS]}{dt} &= -k_{ISC1}[IS] - k_{S1}[IS] + P(t) \\
 \frac{d[S_1]}{dt} &= -k_{ISC2}[S_1] - (k_F + k_{IC})[S_1] + k_{S1}[IS] \\
 \frac{d[T_\mu]}{dt} &= k_{ISC1}[IS] - k_{\mu,1}[T_\mu] \\
 \frac{d[T_\nu]}{dt} &= k_{ISC2}[S_1] - k_{\nu,1}[T_\nu] \\
 \frac{d[T_{1,0}]}{dt} &= k_{\mu,1}[T_\mu] + k_{\nu,1}[T_\nu]
 \end{aligned}$$

Um dieses Gleichungssystem noch analytisch lösen zu können, werden folgende Näherungen eingeführt:

- Die Raten für innere Konversion (k_{IC}) und Fluoreszenz (k_F) werden als sehr klein gegenüber den ISC-Prozessen aus den Niveaus S_1 und IS angenommen. Dies ist berechtigt, weil die Triplettquantenausbeute ca. 95% beträgt [44, 48, 50], und folglich der Anteil von innerer Konversion und Fluoreszenz zusammen nur etwa 5% ausmacht. Beide Prozesse können also vernachlässigt werden.
- Zur Vereinfachung werden die (unbekannten) ISC-Raten k_{ISC1} und k_{ISC2} mit den (ebenfalls unbekannten) Raten für die folgende innere Konversion ($k_{\mu,1}$ und $k_{\nu,1}$) im Triplett-System zu den neuen Raten k_t und $k_{t'}$ zusammengefasst ($k_t = k_{ISC1} + k_{\mu,1}$, $k_{t'} = k_{ISC2} + k_{\nu,1}$).
- Wie die Daten zeigen, ist die verwendete Impulsdauer (max. 350 fs) deutlich kleiner als die kürzeste auftretende Zeitkonstante (1,8 ps). Aus eigenen Rechnungen und numerischen Simulationen in unserer Arbeitsgruppe (z. B. [110]) ist bekannt, dass es bei Anregungen mit Impulsdauern, die kürzer als die doppelte kürzeste auftretende Zeitkonstante sind, gerechtfertigt ist, an Stelle einer sech²-förmigen Anregung $P(t)$ mit einer δ -Funktion zu rechnen. Die endliche Impulsdauer und die daraus resultierende endliche Anstiegszeit wird in diesem Fall dadurch berücksichtigt, dass die gewonnene analytische Lösung nachträglich mit einem Vorfaktor in Form des Integrals über die Impulsform modifiziert wird.

Als Lösung für N^* angeregte Moleküle ergeben sich folgende Gleichungen für die Besetzungszahldichten:

$$[IS](t) = N^* e^{-(k_{ISC1} + k_{S1})t} \quad (4.5)$$

$$[S_1](t) = N^* \left(\frac{k_{S1}}{k_{ISC1} + k_{S1} - k_{ISC2}} (e^{-k_{ISC2}t} - e^{-(k_{ISC1} + k_{S1})t}) \right) \quad (4.6)$$

$$[T_1](t) = N^* \left(1 + \frac{k_{ISC2} - k_{ISC1}}{k_{ISC1} + k_{S1} - k_{ISC2}} e^{-(k_{ISC1} + k_{S1})t} - \frac{k_{S1}}{k_{ISC1} + k_{S1} - k_{ISC2}} e^{-k_{ISC2}t} \right) \quad (4.7)$$

Da sich die beobachtete Absorbanzänderung als Überlagerung von Bleaching und Triplett-Triplett-Absorption darstellt, und alle Moleküle, die sich nicht mehr in S_0 -Zustand, sondern in den Zuständen IS, S_1 und T_1 befinden, zum Bleaching beitragen, gilt:

$$\Delta A = \Delta A_{Bleaching} + \Delta A_{TTA} \quad (4.8)$$

$$\Delta A = -\sigma_S \{[IS] + [S_1] + [T_1]\} + \sigma_T [T_1] \quad (4.9)$$

σ_S und σ_T bezeichnen die Absorptionsquerschnitte des S_1 - und des T_1 -Zustands.

Setzt man hier die Lösungen 4.5, 4.6 und 4.7 ein, und berücksichtigt – wie oben angesprochen – die endliche Impulsdauer in Form des Integrals über die Impulsform (in

Übereinstimmung mit den Autokorrelationsmessungen (Abb. 3.10 auf Seite 19) wird eine sech^2 -Abhängigkeit angenommen), so erhält man:

$$\Delta A = \underbrace{\frac{1}{1 + e^{-\frac{2t}{\tau_L}}}}_{\text{Anstieg}} \left(-N^* \sigma_S + N^* \sigma_T \left(1 + \frac{k_{ISC2} - k_{ISC1}}{k_{ISC1} + k_{S1} - k_{ISC2}} e^{-(k_{ISC1} + k_{S1})t} - \frac{k_{S1}}{k_{ISC1} + k_{S1} - k_{ISC2}} e^{-k_{ISC2}t} \right) \right) \quad (4.10)$$

Die Struktur dieser Lösung ist die einer biexponentiellen Funktion mit einem konstanten Anteil, die als Vorfaktor das Integral über den Anregungsimpuls enthält:

$$\Delta A = \frac{1}{1 + e^{-\frac{2t}{\tau_L}}} \left(A e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B e^{-\frac{t}{\tau_2}} + C \right) \quad (4.11)$$

Wie an den mit dieser Formel angepassten Kurven in den Abbildungen 4.18, 4.19 und 4.20 zu sehen ist, lassen sich mit diesem Modell die gewonnenen Messdaten sehr gut wiedergeben. Die Parameter A, B, C, τ_1, τ_2 und τ_L sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt.

λ	A	τ_1/ps	B	τ_2/ps	C (Offset)	τ_L/fs
374 nm	-0,103	$1,6 \pm 0,3$	-0,123	$50,5 \pm 3,3$	-0,067	328 ± 17
385 nm	-0,090	$1,8 \pm 0,3$	-0,041	$72,0 \pm 4,8$	-0.011	283 ± 26
400 nm	-0,049	$2,2 \pm 0,3$	-0,162	107 ± 5	+0,015	325 ± 12

Tabelle 4.4: Parameter der mit Hilfe von Gl. 4.11 angepassten Messkurven. τ_1 und τ_2 entsprechen den Konstanten $1/k_{ISC2}$ und $1/(k_{ISC1} + k_{S1})$ aus Gl. 4.10. Die zugehörigen Kurven sind in den Abbildungen 4.18, 4.19 und 4.20 und den darin enthaltenen Teilbildern für große Zeitverzögerungen zu sehen. (Die Werte für die relativen Fehler beinhalten lediglich statistische Fehler des verwendeten Fit-Algorithmus.)

Die Amplituden A, B und C wurden direkt aus den rechnerischen Anpassungen gemäß Gl. 4.11 gewonnen. Eine weitergehende Auswertung, d.h. die Ableitung der darin enthaltenen Ratenkonstanten, wurde mit Blick auf z.T. große Ungenauigkeiten der Größen τ_L, σ_S und σ_T sowie auf die bereits angewendeten Näherungen und Vereinfachungen nicht vorgenommen. Es ist jedoch deutlich erkennbar, dass die Amplitude (A) des schnellen Prozesses im Verhältnis zur Amplitude des langsamen ISC (B) mit zunehmender Wellenlänge, d.h. mit abnehmender Anregungsenergie abnimmt. Dies bedeutet, dass der Anteil des schnellen ISC zunimmt, wenn eine höhere Anregungsenergie bereitgestellt wird. Offenbar existiert ein Zwischenzustand IS, der für das schnelle ISC – und damit für den Aufbau der TTA innerhalb weniger ps – eine entscheidende Rolle spielt. Wird dieser bei geringen Anregungsenergien (Abb. 4.20 auf Seite 51, $\lambda_{Anr.} = 400 \text{ nm}$), weniger oder nicht mehr bevölkert, so nimmt der aus diesem Prozess resultierende schnelle Anteil der Triplett-Bildung

entsprechend ab.

In Übereinstimmung mit dieser Interpretation befindet sich eine Arbeit von Rossi et al. [50], in der über experimentelle Untersuchung der Fluoreszenzquantenausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur berichtet wird. Aufgrund energetischer Überlegungen wird gefolgert, dass neben dem üblichen Intersystem Crossing Prozess ($S_1 \rightarrow T_n$) ein zweiter Intersystem Crossing Prozess ($S_1^* \rightarrow T_n$) existiert, der von einem Energieniveau S_1^* startet, das nur wenig oberhalb des niedrigsten S_1 -Zustands liegen soll. Etwa die Hälfte aller Moleküle, die bei Raumtemperatur als Triplets vorliegen, sollen demnach über einer solchen thermisch aktivierten Prozess gebildet werden. Unsere zeitaufgelösten Messungen des Bleachings stünden dann im Einklang mit Folgerungen, die lediglich aus stationären, temperaturabhängigen Messungen gewonnen wurden.

Tabelle 4.4 entnimmt man auch, dass die kurze Zeitkonstante τ_1 im Rahmen der Messungengenauigkeit nicht bzw. nur wenig von der Wellenlänge abhängt. Die lange Zeitkonstante τ_2 zeigt hingegen eine deutlichere Wellenlängenabhängigkeit. Sie sollte jedoch auch in dem durch das schnelle ISC modifizierten Energieschema der Lebensdauer des niedrigsten S_1 -Niveaus entsprechen, die nicht von der Wellenlänge abhängig ist.

Die in der Literatur für die S_1 -Lebensdauer angegebenen Werte schwanken zwar stark von 135 ps bis 210 ps [44, 48, 49, 51, 125, 128], sind jedoch alle höher als die hier gemessenen Zeiten von 51 ps bis 107 ps (siehe Tab. 4.4). Diese Diskrepanz kann auf die Anregungsbedingungen mit parallelen Polarisierungen von Anregungs- und Testlaser zurückgeführt werden. Aufgrund der Orientierungsrelaxation, die unter diesen Umständen auftritt, und die bei 3T in Dichlormethan auf einer Zeitskala von 18 ps abläuft [128], kommt es zu einer scheinbaren Verkürzung der Fluoreszenzdauer: angeregte Moleküldipole drehen sich aus der Polarisationsrichtung des Testlasers heraus und täuschen so eine schnellere Abnahme der Fluoreszenz vor.

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde eine Arbeit von Lessing und Von Jena [131] verwendet, in der eine umfangreiche Herleitung der Besetzungszahlen für die Singulett-niveaus S_0 und S_1 , sowie des Triplett-niveaus T_1 angegeben werden. Vernachlässigt man in Gleichung 4.9 den Zustand IS, d.h. betrachtet man nur Zeiten, die größer als $\tau_2 = 2$ ps sind, so erhält man mit Ref. [131] eine Lösung der Form:

$$\Delta A = D + E \exp^{-\frac{t}{\tau_F}} + F \exp^{-t(\frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_{OR}})} + G \exp^{-\frac{t}{\tau_{OR}}} \quad (4.12)$$

Die Zeitkonstanten τ_F und τ_{OR} bezeichnen den Abfall des Bleachings aufgrund von Fluoreszenz und Orientierungsrelaxation. In den Koeffizienten D , E , F , und G sind die Anregungsenergie, die Gesamtzahl der vorhandenen Moleküle, die Ratenkonstanten für Fluoreszenz,

Intersystem Crossing, Phosphoreszenz (wird im Weiteren vernachlässigt) und Orientierungsrelaxation, sowie die Wirkungsquerschnitte $\sigma_s(\lambda)$ und $\sigma_T(\lambda)$ für die Absorptionen $S_0 \rightarrow S_1$ und $T_1 \rightarrow T_n$ enthalten.

Da das Modell nur drei elektronische Zustände (S_0 , S_1 , T_1) beinhaltet, kann es die postulierte schnelle Triplettbildung nicht wiedergeben. Es ist jedoch möglich, zunächst für Zeiten größer als 5 ps, die in den Abbildungen 4.18, 4.19 und 4.20 gezeigten Messwerte zu simulieren, und eine gute Übereinstimmung von Theorie und Messdaten zu erzielen. Es können alle Messungen mit Zeitkonstanten für die Fluoreszenz τ_F und die Orientierungsrelaxation τ_{OR} angepasst werden, die im Rahmen der Fehlergrenzen miteinander und mit den Literaturwerten übereinstimmen: ($\tau_F = (150 \pm 30)$ ps, $\tau_{OR} = (21 \pm 6)$ ps). Die Wellenlängenabhängigkeit der effektiven Zeitkonstante τ_2 (s. Tab. 4.4 auf Seite 56) kann somit lediglich auf die Abhängigkeit der Vorfaktoren D, E, F , und G von der Wellenlänge, d. h. auf die wellenlängenabhängigen Wirkungsquerschnitte für stationäre Absorption und TTA zurückgeführt werden.

Die schnelle Komponente der Triplettbildung ist nicht in dem bereits recht komplexen Modell für die Orientierungsrelaxation enthalten. Gl. 4.12 enthält bereits eine Vielzahl von Parametern, deren zuverlässige Bestimmung eine deutlich höhere Genauigkeit und einem höheren Dynamikbereich der Detektoren erfordern würde, als sie bislang in Pump-Probe-Messungen erreichbar ist. Es ist daher wenig sinnvoll, das Modell noch detaillierter auszuarbeiten, und weitere Parameter hinzuzufügen. Versucht man dennoch, den Zustand IS mittels eines Systems von Differentialgleichungen zu berücksichtigen, so gelingt es mit den üblichen Computer-Programmen nicht, eine analytische Lösung zu erhalten. Als Näherung wurde daher versucht, die in Gl. 4.12 angegebene korrekte Lösung angemessen zu modifizieren, um auch den schnellen Anteil der Triplettbildung modellieren zu können. In den im folgenden Kapitel dargestellten Untersuchungen wurde die schnelle Zeitkonstante τ_1 auch bei Messungen unter dem „magischen Winkel“ registriert. Dies zeigt, dass Gl. 4.12 auch bei Vernachlässigung der Orientierungsrelaxation ($\tau_{OR} \rightarrow \infty$) ein biexponentielles Verhalten beschreiben muß. Es erscheint daher gerechtfertigt, die Exponentialfunktion, die den Abfall der Fluoreszenz in Gl. 4.12 beschreibt, um den Anteil der durch τ_1 charakterisierten schnellen TTA-Bildung zu erweitern, da auch die schnelle Komponente, die das beobachtete schnelle ISC beschreibt, die Fluoreszenz und das Bleaching verringert:

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau_F}\right) \rightarrow \exp\left(-\frac{t}{\tau_F}\right) + H \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (4.13)$$

Zusammen mit Gl. 4.12 erhält man:

$$\Delta A = D + E_1 \exp^{-\frac{t}{\tau_F}} + E_1 \exp^{-\frac{t}{\tau_1}} + F_1 \exp^{-t(\frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_{OR}})} + F_2 \exp^{-t(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{OR}})} + G \exp^{-\frac{t}{\tau_{OR}}} \quad (4.14)$$

Da die Zeitkonstante für die Orientierungsrelaxation τ_{OR} etwa um den Faktor 10 größer ist als τ_1 , wird der Term $F_2 \exp^{-t(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{OR}})}$ vernachlässigt. Die numerische Analyse belegt, dass dies gerechtfertigt ist. Die mit dieser Funktion angepassten Messwerte aus den Abbildungen 4.18, 4.19 und 4.20 sind zusammen in Abbildung 4.22 gezeigt.

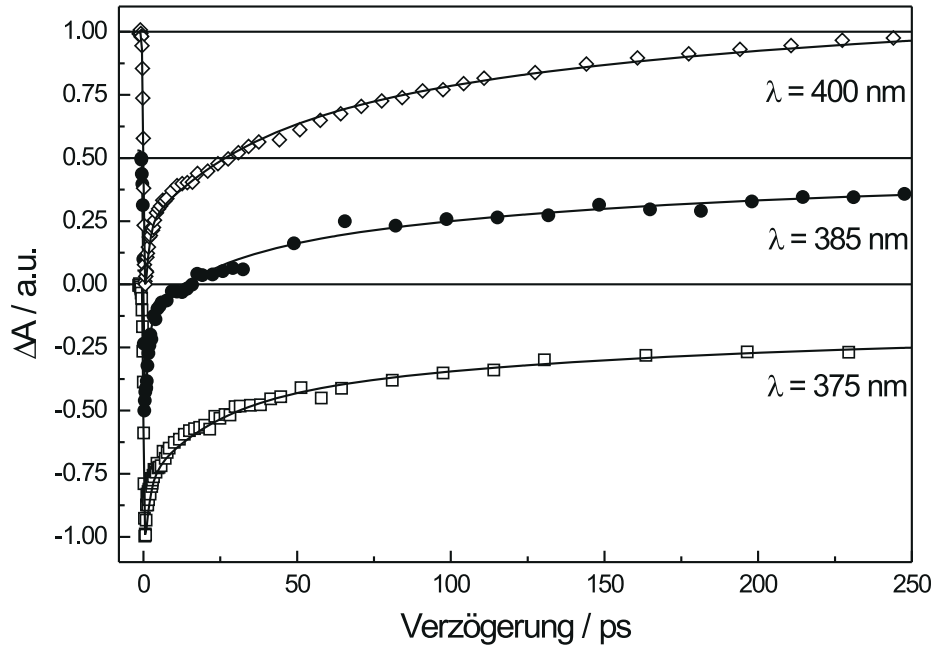


Abbildung 4.22: Verlauf des Bleachings in 3T bei drei unterschiedlichen Wellenlängen. Die Anpassung unter Berücksichtigung der Orientierungsrelaxation erfolgte mit der in Gl. 4.14 angegebenen Funktion, deren Parameter in Tabelle 4.5 enthalten sind. Die Kinetiken für $\lambda_{Anr.} = \lambda_{Test} = 385$ nm sowie für $\lambda_{Anr.} = \lambda_{Test} = 400$ nm wurden für eine bessere Darstellung um 0,5 bzw. 1,0 verschoben.

Die Unterschiede zur rein biexponentiellen Anpassung sind nur gering. Dies verwundert nicht, da die Berücksichtigung der Orientierungsrelaxation mit der Einführung weiterer Freiheitsgrade bei der Simulation der Messwerte verbunden ist. An den Zeitkonstanten der gewonnenen Kurven, die in Tabelle 4.5 enthalten sind, wird jedoch deutlich, dass es in diesem Modell möglich ist, sowohl die Wellenlängenabhängigkeit, als auch die (scheinbare) Verkürzung der langen Zeitkonstante τ_2 zu erklären: Aufgrund der Orientierungsrelaxation der Moleküle, d. h. der unterschiedlichen Ausrichtung der Übergangsmomente im Lösungsmittel, kommt es zu einer Verkürzung des Abfalls des Bleachings: die wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten, die in den Koeffizienten D, E_1, E_2, F_1, F_2 und G enthalten sind, täuschen eine Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer lediglich vor.

In diesem Modell stimmen die Zeitkonstanten τ_F , τ_1 und τ_{OR} im Rahmen der Fehlergrenzen bei allen untersuchten Wellenlängen miteinander überein. Zudem steht der Wert für die

Fluoreszenzlebensdauer τ_F nun nicht mehr im Widerspruch zu den Literaturwerten, die im Mittel bei 165 ps liegen [48, 51, 128].

λ	D	E_1	τ_F/ps	E_2	τ_1/ps	F_1	G	τ_{OR}/ps
374 nm	-0,061	-0,057	144±38	-0,086	1,60±0,33	-0,059	-0,012	24±6
385 nm	-0,010	-0,037	152±45	-0,052	1,66±0,24	-0,022	-0,008	29±5
400 nm	+0,017	-0,093	168±23	-0,092	1,78±0,37	-0,055	-0,020	34±8

Tabelle 4.5: Parameter der mit Hilfe von Gl. 4.14 angepassten Messkurven in Abb. 4.22. τ_F und τ_1 entsprechen der Fluoreszenzlebensdauer und der schnellen Komponente des ISC. τ_{OR} berücksichtigt die Orientierungsrelaxation im Lösungsmittel. (Die Werte für die relativen Fehler beinhalten nur statistische Fehler des verwendeten Fit-Algorithmus.)

Die relativ großen Fehlergrenzen der Zeitkonstanten werden verständlich, wenn man die Anzahl der Parameter in Gl. 4.12 berücksichtigt. Trotzdem wird deutlich, dass die scheinbare Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ_2 im Rahmen der Orientierungsrelaxation der Moleküle im Lösungsmittel erklärt werden kann; weitere Prozesse werden zur Erklärung nicht benötigt. Unabhängig hiervon bleibt die Beobachtung einer schnellen Zeitkonstante τ_1 von etwa 1,7 ps, die weder durch Bleaching oder Fluoreszenz, noch durch Orientierungsrelaxation oder kohärente Effekte erklärt werden kann. Die Fehlergrenzen für die Koeffizienten E_1, E_2, F_1 und G , die aus Platzgründen nicht angegeben sind, betragen teilweise bis zu 50%. Die Ursache dafür liegt in der großen Anzahl von Parametern, die zum Teil nicht oder nur ungenau bekannt sind, und der Messgenauigkeit, die in diesem Fall nicht ausreicht, um die Überlagerung von vier Exponentialfunktionen und in engeren Fehlerbereichen zu simulieren.

Zusammenfassend ergibt sich aus den bisher vorgestellten zeitaufgelösten Untersuchungen im Bleachingbereich von 3T das folgende Bild:

Das zeitgleich mit der Anregung entstehende Ausbleichen fällt nicht wie ursprünglich erwartet einfach exponentiell ab. Dies wäre nur dann der Fall, wenn alle in den S_1 -Zustand angeregten Moleküle zum energetisch niedrigsten S_1 -Unterniveau relaxieren würden und erst von dort die Fluoreszenz oder das Intersystem Crossing starten würde. Stattdessen beobachtet man einen Zerfall, der zunächst gut durch zwei Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 beschreibbar ist. Hieraus wurde auf einen Zwischenzustand IS geschlossen, der Ausgangspunkt für schnelles Intersystem Crossing ist. Die Entwicklung des entsprechenden Termschemas sowie die Aufstellung und Lösung des zugehörigen Systems gekoppelter Differentialgleichungen für die Besetzungszahldichten führte zu einer biexponentiellen Lösung

für die registrierten Absorptionsänderungen. Dies begründete die biexponentiellen Anpassungen und die Interpretation der Zeitkonstante $\tau_1 = 2$ ps als erstmalige Beobachtung von ultraschnellem ISC in Thiophenoligomeren.

Die Wellenlängenabhängigkeit der Zeitkonstante τ_2 (51 ps bei $\lambda = 374$ nm bis 107 ps bei $\lambda = 400$ nm) sowie die offensichtliche Diskrepanz zu den Literaturwerten für die Fluoreszenzlebensdauer des S_1 -Zustands von $\tau_F = 165$ ps, machten die Modifikation des Modells erforderlich, um die Orientierungsrelaxation der 3T-Moleküle, die unter diesen Anregungsbedingungen auftrat, zu berücksichtigen.

Es konnte nachgewiesen werden, dass das Wechselspiel von einer scheinbaren Verkürzung der Fluoreszenzdauer aufgrund der Orientierungsrelaxation mit den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten für stationäre Absorption ($\sigma_S(\lambda)$) und TTA ($\sigma_T(\lambda)$), für die beobachtete Abhängigkeit der Zeitkonstante τ_2 von der Wellenlänge verantwortlich ist. Berücksichtigt man die Orientierungsrelaxation, so ergeben sich konsistente und wellenlängenunabhängige Zeitkonstanten für alle beteiligten Prozesse:

Schnelle Triplettbildung: $\tau_1 = (1,7 \pm 0,4)$ ps

Orientierungsrelaxation: $\tau_{OR} = (29 \pm 10)$ ps

Fluoreszenzlebensdauer: $\tau_F = (154 \pm 50)$ ps.

4.3.3 Zeitaufgelöste Spektren von Terthiophen

Aus den in Kapitel 4.3.2 dargestellten Messungen des Ausbleichverhaltens bei gleichen Anregungs- und Testwellenlängen ließen sich nur begrenzte Informationen gewinnen, die zudem auf den Bereich 370 nm - 410 nm beschränkt waren. Andererseits folgen aus dem im vorangegangenen Abschnitt entwickelten Modell des ultraschnellen Intersystem Crossings photophysikalische Prozesse, die sich auch an anderer Stelle in den optischen Spektren (z.B. Excited State Absorption und Triplett-Triplett-Absorption) und in den zugehörigen Kinetiken bemerkbar machen müssten.

Es wurde daher der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Aufbau mit einem OMA-System zur zeit- und spektralaufgelösten Spektroskopie realisiert, um auch die zeitliche Entwicklung kompletter Spektrensätze studieren zu können. Anhand des umfangreicheren Datenmaterials wurde es möglich, das entwickelte Modell für die schnelle Triplettbildung zu überprüfen und weiter zuentwickeln.

4.3.3.1 Übersichtsspektren

Eine erste Übersicht der gewonnenen Spektren zeigen die Abbildungen 4.23 und 4.24. Die bekannte Fluoreszenzbande um 430 nm und eine bereits kurz nach der Anregung vorhandene Absorption im Bereich um 600 nm, die als ESA identifiziert wurde [21, 48, 49, 126–128], sind in Abb. 4.23 dargestellt. Die ESA zerfällt mit einer Zeitkonstanten von etwa 165 ps (siehe Kinetiken), die sehr gut mit den Literaturwerten (135 ps bis 210 ps) für die Fluoreszenzlebensdauer bzw. den Zerfall der ESA übereinstimmt. Da die hier gezeigten Messungen bei Anregung unter dem „magischen Winkel“ durchgeführt wurden, ist keine Orientierungsrelaxation zu beobachten, die (wie im vorigen Kapitel 4.3.2) eine Verkürzung der S_1 -Lebensdauer vorzutäuschen vermag. Auf derselben Zeitskala baut sich eine Absorption, deren Maximum bei 460 nm liegt, auf. Diese Absorption bleibt bis zu den längsten im Experiment zugänglichen Verzögerungszeiten (1,5 ns) konstant (Abb. 4.24), und wird deshalb in Übereinstimmung mit der Literatur [48, 50] als TTA identifiziert.

Einen Hinweis darauf, dass ESA und TTA aus demselben elektronischen Zustand (S_1) hervorgehen, liefert auch die Beobachtung eines isosbestischen Punktes bei $\lambda = 528$ nm. Hier wird die Abnahme der Absorbanzänderung ΔA , die durch den Zerfall der ESA bedingt ist, durch den gleichzeitigen Aufbau der TTA kompensiert; als Folge schneiden sich alle Spektren für die verschiedenen Zeitverzögerungen im Rahmen der Fehlergrenzen bei dieser Wellenlänge.

Eine weitere Auffälligkeit ist der große Spektralbereich, in dem die Banden von ESA und TTA einander überlagern. Er erstreckt sich von etwa 470 nm bis 650 nm. Dies ist einerseits

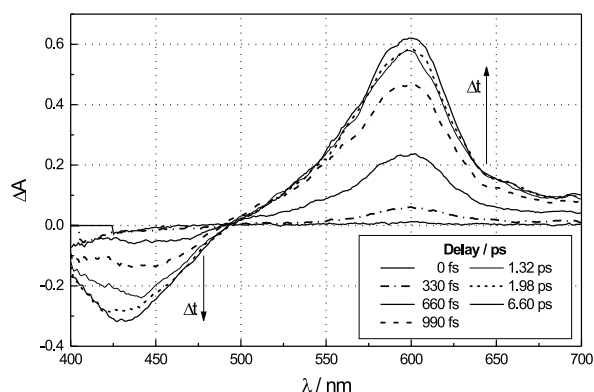


Abbildung 4.23: Transiente Spektren von 3T für ausgewählte Zeitverzögerungen (s. Legende) während des **Aufbaus** der ESA (um 600 nm) und der Fluoreszenz (um 430 nm). Die Anregungswellenlänge betrug 400 nm. (Pfeile markieren die Richtung zunehmender Zeitverzögerung.)

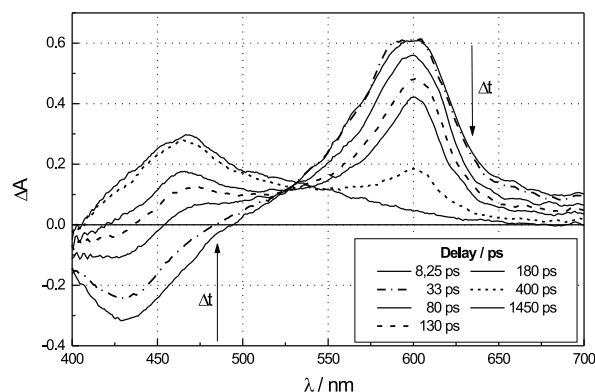


Abbildung 4.24: Transiente Spektren von 3T für ausgewählte Zeitverzögerungen (s. Legende) während des **Abbaus** von ESA (um 600 nm) und Fluoreszenz (um 430 nm). Zusätzlich entsteht eine TTA bei 460 nm. Die Anregungswellenlänge betrug 400 nm. (Pfeile markieren die Richtung zunehmender Zeitverzögerung.)

typisch für Moleküle dieser Größe, andererseits wird die weitere Auswertung der Spektren und der Kinetiken hierdurch erschwert, bleibt jedoch beherrschbar.

4.3.3.2 Wellenlängenabhängigkeit der Triplettbildung

Variiert man die Anregungswellenlänge (Abb. 4.25), so fällt auf, dass bei Wellenlängen oberhalb von etwa 380 nm die maximale Intensität der TTA-Bande (gemessen bei etwa 1,5 ns) im Verhältnis zur maximalen Intensität der Bande der ESA (gemessen im Maximum bei wenigen ps) signifikant abnimmt. Dies bedeutet, dass die relative Triplettquantenausbeute mit steigender Anregungsenergie zunimmt; d. h. es werden mehr Triplets gebildet, wenn die Energie der Anregungsstrahlung ausreicht, um energetisch höher gelegene Unterniveaus innerhalb der S_1 -Absorptionsbande zu besetzen.

Um diese Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge genauer zu untersuchen, wurde das gesamte Lasersystem in Wellenlängenintervallen von weniger als 5 nm im Bereich von 370 nm bis 410 nm durchgestimmt (Teilbild in Abb. 4.26), und jeweils die Spektren von ESA und TTA mit mehr als 50 gemittelten Impulsen aufgezeichnet. Dabei wurde darauf geachtet, dass trotz variierender Wellenlänge und unterschiedlichem Absorptionsquerschnitt von 3T ($\sigma(\lambda)$) stets die gleiche Anzahl von Photonen in der Probe absorbiert wurde.

Das am besten geeignete Maß für die Ausbeute ist das Integral über die gesamte zugehörige Absorptionsbande. Dies ist jedoch aufgrund des großen Bereiches innerhalb dessen sich

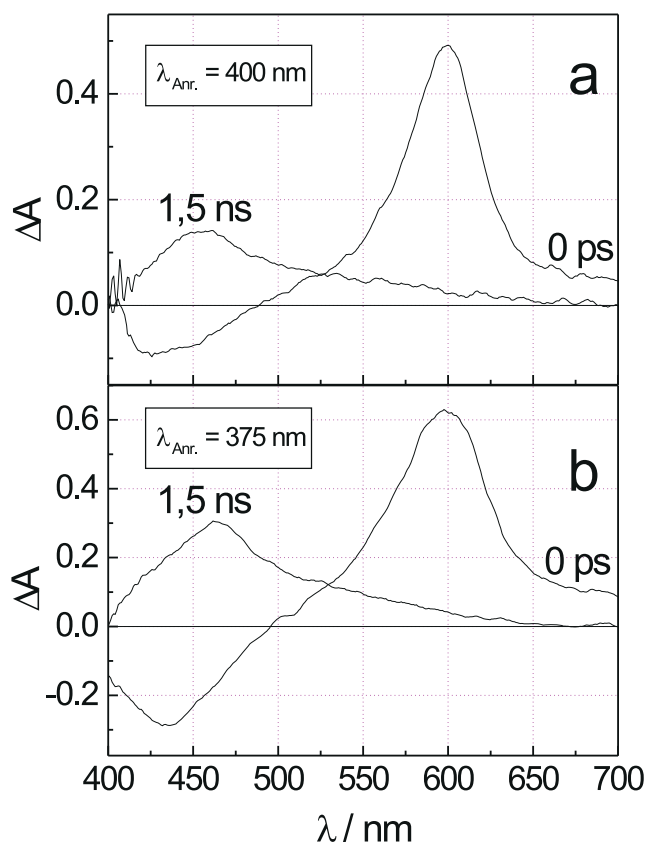


Abbildung 4.25: Transiente Spektren von 3T bei zwei ausgewählten Anregungswellenlängen. Teilbild a) $\lambda_{Anr.}=400$ nm; Teilbild b) $\lambda_{Anr.}=375$ nm. Deutlich erkennbar verringert sich das Verhältnis der Absorptionsmaxima von ESA und TTA mit zunehmender Anregungswellenlänge von 0,4 auf 0,2.

Fluoreszenz und ESA einerseits sowie ESA und TTA andererseits überlagern, nicht ohne erhebliche Unsicherheiten möglich. Zudem weisen die untersuchten Thiophenoligomere sehr breite Absorptions- und Emissionsbanden auf, so dass es wegen der im UV-Bereich beschränkten spektralen Breite des Weißlichtkontinuums und den Dimensionen von Spektrograph und CCD-Kamera nicht bei allen Messungen möglich war, die Spektren über ihre gesamte Breite gleichzeitig aufzuzeichnen. Aus diesem Grund wurde als Näherung für die nicht zugänglichen Integrale jeweils das Produkt aus Absorptionsmaximum und Halbwertsbreite $\Delta A \cdot \Delta \omega$ gebildet. Die Resultate für die TTA sind in Abbildung 4.26 aufgetragen.

Bei Anregungswellenlängen von etwa 370 nm bis 380 nm ergeben sich konstante Werte für die relative Triplettausbeute. Nach Überschreiten von 385 nm nimmt die Triplettausbeute kontinuierlich ab. Beide Bereiche lassen sich näherungsweise durch jeweils eine Gerade beschreiben. Der Schnittpunkt beider Geraden liegt bei (381 ± 4) nm; die entsprechende Anregungsenergie beträgt $(3,26 \pm 0,03)$ eV.

Zusätzlich wurden komplette Datensätze für Zeitverzögerungen von jeweils etwa -5 ps bis +1,5 ns gemessen, um für die interessierenden Spektralbereiche (insbesondere ESA, Fluoreszenz und TTA) auch Kinetiken in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge analysieren zu können. Von besonderem Interesse sind dabei die Fragen, ob sich in den Kinetiken

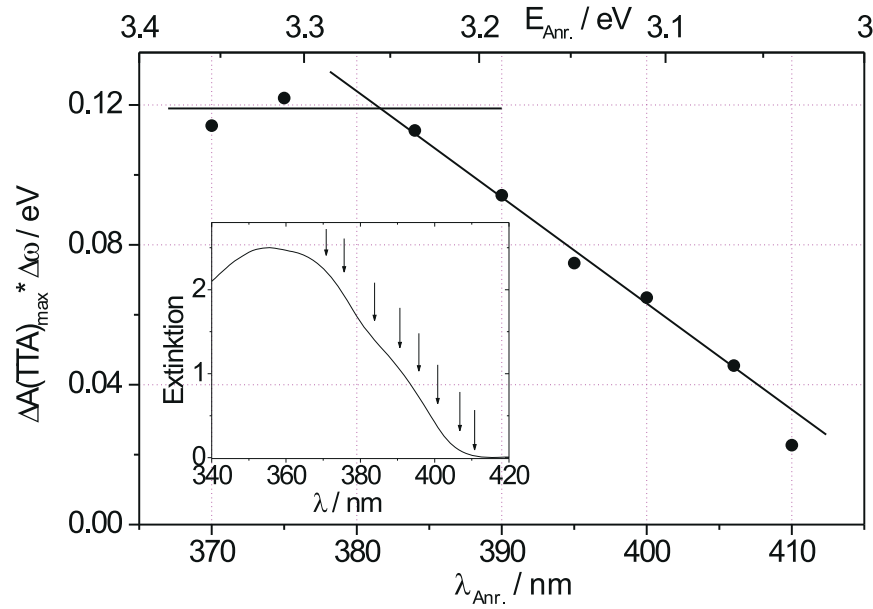


Abbildung 4.26: Produkt aus Absorptionsmaximum und Halbwertsbreite $\Delta A \cdot \Delta \omega$ als Maß für die relative Triplettausbeute in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Das Teilbild zeigt den relevanten Teil des stationären Absorptionsspektrums aus Abb. 4.17. Die Pfeile markieren die verwendeten Anregungswellenlängen, bei denen gemessen wurde.

Unterschiede zu den vorhandenen ps-Messungen [21, 44] beobachten lassen, die auf eine schnelle Triplettbildung hinweisen, und ob sich die entsprechenden Kinetiken für ESA, Fluoreszenz und TTA signifikant unterscheiden, wenn die Anregungswellenlänge oberhalb, bzw. unterhalb der Energie des im vorigen Kapitel postulierten Zwischenzustandes IS liegt. Für eine Anregungswellenlänge von $\lambda_{Anr.} = 375 \text{ nm}$ sind die erzielten Ergebnisse in den Abbildungen 4.27 und 4.28 zu sehen, die beide aus demselben Datensatz gewonnen wurden.

Die Kinetik im Gebiet der Excited State Absorption zeigt Abb. 4.27. Als Test-Wellenlänge wurde $\lambda = 680 \text{ nm}$ gewählt, da im Maximum der ESA (bei 600 nm) ein signifikanter Beitrag der TTA überlagert ist (s. a. Abb. 4.24), der insbesondere bei längeren Verzögerungszeiten zu einer beträchtlichen Verfälschung führt; bei 680 nm kann dieser Beitrag vernachlässigt werden.

Man beobachtet zunächst einen schnellen Anstieg der Absorption, der durch die Impulsdauer des Anregungsimpulses gegeben ist. Es schließt sich ein verzögerter Anstieg bis zum Maximum mit einer Zeitkonstanten von $\tau = (2,1 \pm 0,4) \text{ ps}$ an. Das Maximum selbst liegt bei $5,8 \text{ ps}$. Der Abbau der ESA erfolgt auf einer Zeitskala von 165 ps ; dies stimmt gut mit den Literaturwerten überein.

Die Kinetik bei einer Testwellenlänge von 460 nm (Maximum der TTA) und der gleichen

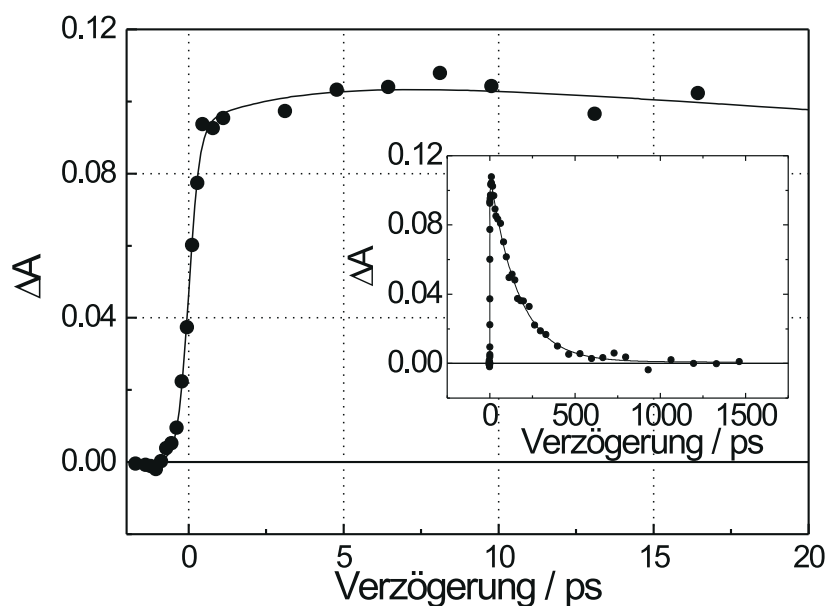


Abbildung 4.27: Kinetik im Gebiet der ESA von 3T (680 nm) bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{Anr.} = 375$ nm. Das Teilbild zeigt denselben Datensatz, der bis zu Zeitverzögerungen von 1450 ps aufgenommen wurde. Die durchgezogenen Kurven entsprechen einer biexponentiellen Anpassung.

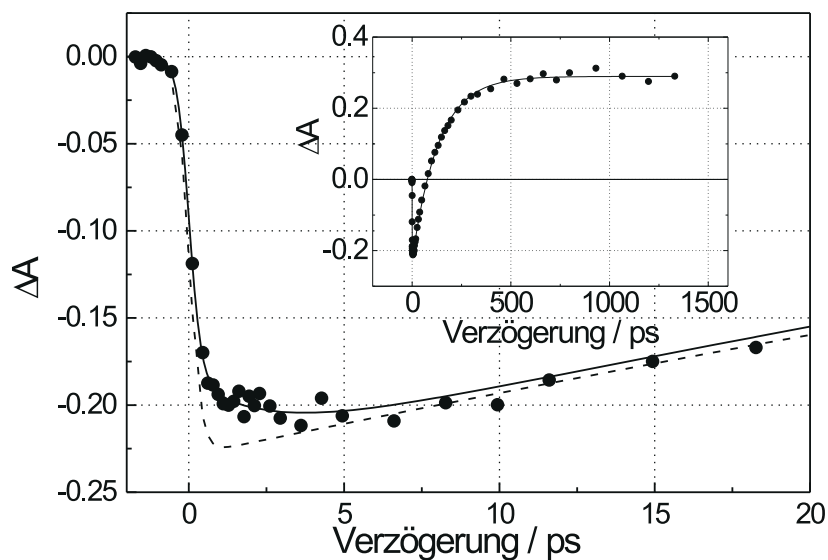


Abbildung 4.28: Kinetik von 3T bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{Anr.} = 375$ nm und einer Testwellenlänge von 460 nm. In diesem Spektralbereich überlagern sich Fluoreszenz und TTA. Das Teilbild zeigt den selben Datensatz, der bis zu Zeitverzögerungen von 1450 ps aufgenommen wurde. Die durchgezogenen Kurven entsprechen einer biexponentiellen Anpassung; die gestrichelte Kurve zeigt zum Vergleich einen einfach exponentiellen Verlauf.

Anregungswellenlänge von $\lambda_{Anr.} = 375$ nm ist in Abb.4.28 gezeigt. In diesem Spektralbereich überlagern sich Fluoreszenz und TTA stark, wobei kurz nach der Anregung die

Fluoreszenz dominiert. Dem Aufbau und Zerfall der intensiven Fluoreszenz ist die Bildung der Triplettabsorption überlagert. Der Einfluss der schnellen Triplettbildung auf die Kinetik kann deshalb nicht direkt als Absorption beobachtet werden. Das schnelle Intersystem Crossing sollte jedoch insbesondere bei kurzen Verzögerungszeiten zu Abweichungen von der Fluoreszenzkinetik führen, die sich ohne schnelles ISC ergeben würde, und die nur einen schnellen Anstieg und ein Abklingen mit der Fluoreszenzlebensdauer des S_1 -Zustands von $\tau_F = 165$ ps zeigen sollte (gestrichelte Kurve in Abb. 4.28).

In der Kinetik (Abb. 4.28) folgt der Anstieg der Fluoreszenz (=Abfall der Absorbanz) zunächst dem Anregungsimpuls. Es folgt ein verzögerter Anstieg mit $\tau = (2,3 \pm 0,4)$ ps zum Maximum der Fluoreszenz bei 4,5 ps. Anschließend steigt die Absorbanz mit einer Zeitkonstanten von 160 ps bis auf ΔA -Werte von +0.3 an. Auf diesem Niveau bleibt die Absorption bis zu den längsten Zeitverzögerungen konstant. Der verzögerte Anstieg zum Maximum der Fluoreszenz kann durch zwei Prozesse hervorgerufen werden: Zum einen würde eine verzögerte Bevölkung des fluoreszierenden Zustands durch Relaxationsprozesse aus einem höheren angeregten Zustand dazu führen, dass das Maximum erst mit einer Verzögerung erreicht wird, die der Relaxationsdauer entspricht. Zum anderen könnte auch eine schnelle Triplettbildung zu einem Abflachen des Fluoreszenzaufbaus beitragen. Beide Prozesse deuten auf ein höher gelegenes Niveau hin, das mit einer Zeitkonstante von 2,3 ps entvölkert wird. Falls die Bedingungen für ein schnelles ISC günstig sind, können beide Prozesse auch simultan ablaufen, d. h. schnelle Triplettbildung und Relaxation innerhalb des S_1 -Zustandes konkurrieren miteinander. Eben dies wird beobachtet: Die Untersuchungen des Bleachings in Kap. 4.3.2 außerhalb der ESA-Bande zeigen die schnelle Triplettbildung, während die Kinetik der ESA das verzögerte Erreichen des Maximums nachweist (Abb. 4.27). Somit belegen alle zeitaufgelösten Messungen bei Anregung mit $\lambda = 375$ nm in den Gebieten von ESA, TTA und Fluoreszenz die Existenz eines Zustandes IS innerhalb der S_1 -Absorptionsbande. Die in allen drei Spektralgebieten bestimmte Zeitkonstante für die Relaxation dieses Zustandes (IS) beträgt 1,8 ps bis 2,3 ps.

Die beiden folgenden Kinetiken der ESA (in Abb. 4.29) und der TTA (in Abb. 4.30) wurden ebenfalls aus einem einzigen Spektrensatz gewonnen, der im Unterschied zu den Daten in Abb. 4.27 und Abb. 4.28 (mit $\lambda_{Anr.} = 375$ nm), mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{Anr.} = 400$ nm aufgezeichnet wurde.

Während sowohl der Anstieg zu Beginn als auch der Zeitverlauf bei sehr langen Verzögerungszeiten im Rahmen der Fehlergrenzen identisch mit den Kinetiken bei $\lambda_{Anr.} = 375$ nm (Abb. 4.27 und Abb. 4.28) ist, kann hier bei $\lambda_{Anr.} = 400$ nm kein verzögerter Anstieg zum jeweiligen Maximum der ESA/TTA beobachtet werden. Beide Kinetiken können bei dieser Anregungswellenlänge ($\lambda_{Anr.} = 400$ nm) problemlos mit einfach exponentiellen Funktionen

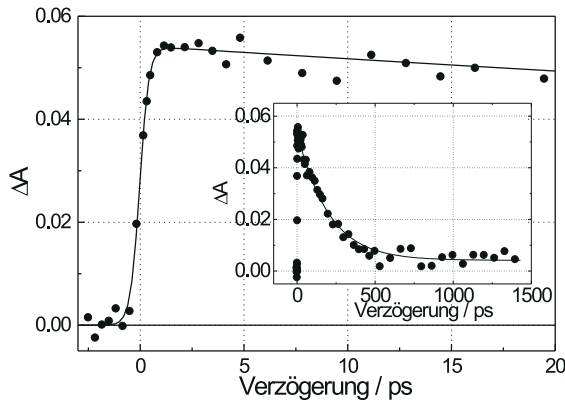


Abbildung 4.29: Kinetik bei 680 nm im Gebiet der ESA von 3T bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{Anr.} = 400$ nm. Das Teilbild zeigt denselben Datensatz bis zu Zeitverzögerungen von 1450 ps. Die durchgezogenen Linien sind eine einfach-exponentielle Anpassung, deren Parameter in Tab. 4.6 zu finden sind.

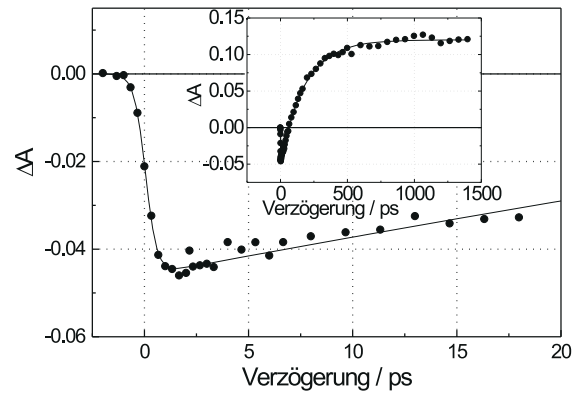


Abbildung 4.30: Kinetik bei 460 nm im Gebiet der TTA von 3T bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{Anr.} = 400$ nm. Das Teilbild zeigt denselben Datensatz bis zu Zeitverzögerungen von 1450 ps. Die durchgezogenen Linien sind eine einfach-exponentielle Anpassung und zeigen, dass kein biexponentieller Prozess beobachtet wird.

wiedergegeben werden. In der folgenden Tabelle 4.6 sind die Parameter zusammengefasst, mit denen die in den Abb. 4.27, 4.28, 4.29 und Abb. 4.30 eingezeichneten Kurven gewonnen wurden.

Abb.	$\lambda_{Anr.}/\text{nm}$	A	τ_1/ps	B	τ_2/ps	C (Offset)	τ_L/fs
4.27 (ESA)	375	0,110	165 ± 7	-0,017	$2,12 \pm 0,38$	0,00	352 ± 26
4.28 (FL/TTA)	375	-0,517	132 ± 3	0,045	$2,27 \pm 0,35$	0,20	390 ± 48
4.29 (ESA)	400	0,050	195 ± 10	–	–	0,004	348 ± 35
4.30 (FL/TTA)	400	-0,166	185 ± 5	–	–	0,120	389 ± 43

Tabelle 4.6: Parameter der mit Hilfe von Gl. 4.11 angepassten Messkurven. (Werte für relative Fehler beinhalten nur statistische Fehler des Fit-Algorithmus.)

Interpretation

Die Wellenlängenabhängigkeit der Triplettbildung kann nicht hinreichend erklärt werden, wenn man annimmt, dass der Intersystem Crossing Prozess ausschließlich vom niedrigsten S_1 -Zustand aus erfolgt. Unabhängig von der Anregungswellenlänge sollten in diesem Fall alle in höhere S_1 -Vibrationsniveaus angeregte Moleküle zunächst in den niedrigsten S_1 -Zustand relaxieren (innerhalb einiger hundert fs), bevor es zu den nachfolgenden Übergän-

gen wie innerer Konversion, Fluoreszenz oder dem für die Triplettbildung entscheidenden Intersystem Crossing kommen könnte. Der Beitrag jedes einzelnen dieser Prozesse zur Relaxation dürfte sich dabei nicht ändern.

Die Tatsache, dass eine starke Wellenlängenabhängigkeit der Form der Spektren und des Verlaufs der Kinetiken beobachtet wird, kann somit als ein weiteres Indiz für die Existenz eines Zustands, der hier mit IS bezeichnet wurde, und der die beobachteten Prozesse entscheidend beeinflusst, angesehen werden. Mit Hilfe von Abbildung 4.26 auf Seite 65 kann diesem Zustand eine Energie von $(3,26 \pm 0,03)$ eV zugeordnet werden. Es bleibt jedoch die Frage nach einer genaueren Charakterisierung dieses Zustands, sowie nach einer Erklärung für die Art und Weise in der dieser Zustand ein ultraschnelles ISC innerhalb von nur 2 ps ermöglicht.

Mittels Absorptions-Spektroskopie wurde die Energie des S_1 (0-0)-Übergangs in Lösung zu 3,04 eV bestimmt [21, 123]. Die eigenen Ergebnisse mittels der negativen 2. Ableitung (in Kap. 4.3.1) bestätigen dies. Experimente, die in der Gasphase mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) durchgeführt wurden [52–54], lieferten eine Energie von 3,05 eV. Alle Werte stimmen sehr gut mit dem theoretischen Wert von 3,05 eV [123] überein, und belegen gleichzeitig die Annahme, dass die Energieniveaus der Thiophene nur wenig von der Umgebung abhängen. Der Zustand IS liegt somit energetisch 0,21 eV höher als das niedrigste, fluoreszierende S_1 -Niveau, aber noch innerhalb der S_1 -Absorptionsbande (siehe Abb. 4.17).

Die Vermutung, es könnte sich um ein höheres elektronisches Singulett-Niveau (S_2 oder S_n) handeln, ist aus mehreren Gründen nicht haltbar:

Theoretische Berechnungen, die auch für die Niveaus S_1 und T_1 die experimentell gefundenen Werte richtig vorhersagen, erwarten das zweite angeregte Singulett-Niveau erst bei 4,05 eV [123], bzw. 3,7 eV [111]. Aus den PD-PES-Experimenten in der Gasphase von Weinkauff et al. [53] (Kap. 2.1) folgt, dass für 3T bis zu den höchsten zugänglichen Energien von 3,6 eV keine weiteren Singulett-Zustände existieren. Überdies sagt die Theorie strahlungsloser Übergänge bei so geringen Energieabständen zwischen zwei Singulett-Zuständen ultraschnelle innere Konversion $S_2 \rightarrow S_1$ voraus, die noch schneller ablaufen sollte, als das hier beobachtete ISC [129].

Gegen die Hypothese, eine höher frequente Schwingungsmode innerhalb der S_1 Bande bilde den Zustand IS, spricht vor allem die beobachtete Zeitkonstante von 2 ps. Wie bereits bei den Bleachingmessungen in Kap. 4.3.2 angeführt wurde, erwartet man für die Vibrationsrelaxation dieser Moleküle Zeitkonstanten in der Größenordnung von 200 fs [129, 130]. Auch finden sich in den Fluoreszenzanregungs- und Emissions-Spektren von 3T in n-Dekan, die bei 4,2 K mit hoher spektraler Auflösung - aber ohne Zeitauflösung - von Birnbaum et

al. [124] gemessen wurden, im Bereich um 3,26 eV keine dominanten Schwingungsmoden, die als Erklärung herangezogen werden könnten.

Eine wesentlich wahrscheinlichere Erklärung ergibt sich aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen zur räumlichen Struktur der kurzkettigen Thiophene in der Gasphase und in Lösungsmitteln. So läßt sich aus den stationären Spektren der Fluoreszenz (bei Raumtemperatur leicht strukturiert) und der Absorption (bei Raumtemperatur fast unstrukturiert) sowie der Temperaturabhängigkeit [48] schließen, dass bei 3T im Grundzustand die einzelnen Thiophen-Ringe gegeneinander verdreht sind, während das Molekül im angeregten Zustand in planarer Form vorliegt. In Übereinstimmung hiermit deuten quantenchemische Rechnungen von Negri et al. [111] darauf hin, dass die Doppelbindungen im Grundzustand zwischen den Kohlenstoffatomen C_1 und C_2 sowie C_3 und C_4 (s. Abb. 2.1 auf Seite 6) der jeweiligen Monomereinheiten lokalisiert sind. Dies zeigt sich vor allem an den deutlich kürzeren Bindungsabständen. Hieraus ergibt sich eine weitgehende Drehbarkeit der einzelnen Monomere gegeneinander um die gemeinsame σ -Bindung (C_4 – C_6). Im angeregten Zustand hingegen sollten die Doppelbindungen „umklappen“ und ein ausgeprägtes delokalisiertes π -Elektronensystem bilden, so dass insbesondere die Bindungen zwischen den Monomeren einen deutlich stärkeren Doppelbindungscharakter erhalten. Durch die zusätzliche π -Bindung geht die Drehbarkeit verloren, was die aus Experimenten geschlossene planare Struktur der angeregten Zustände erklärt.

Semi-empirische Rechnungen (AM1; ZINDO/S) zur Konformation im Grundzustand und im ersten angeregten S_1 -Niveau wurden von Belletête et al. [119] durchgeführt. Bei der Untersuchung der relativen Energieänderung in Abhängigkeit von den beiden Drehwinkeln Φ und Ψ zwischen den drei Monomereinheiten zeigt sich für den Grundzustand ein Energieminimum für $\Phi = \Psi = 150^\circ$, dessen relative Höhe etwa 21 meV beträgt. Bei Raumtemperatur ($\cong 25$ meV) kann also von einer breiten Verteilung von Molekülen mit unterschiedlichen „Verdrillungswinkeln“ ausgegangen werden. Dies ändert sich im angeregten Zustand dramatisch: Die bei weitem stabilste Struktur ist hier diejenige, bei der gilt: $\Phi = \Psi = 180^\circ$; d. h. die Moleküle sind vollständig planar und befinden sich in der *all-trans*-Konformation, die gegenüber dem energetisch ungünstigsten Fall $\Phi = \Psi = 90^\circ$ um 460 meV niedriger liegt - Einflüsse der Raumtemperatur spielen also keine Rolle. Diese Ergebnisse decken sich mit früheren Rechnungen von Thémans et al. [132], die nur den Grundzustand betrafen.

Aus all diesen Einzelfakten ergibt sich folgendes Bild für die zeitliche Entwicklung während und nach der Anregung: Der Laser regt ein großes Ensemble von Molekülen mit einer Reihe von unterschiedlichen „Verdrillungswinkeln“ in den S_1 -Zustand an - die genaue Verteilung hängt von Faktoren wie Temperatur, Art des Lösungsmittels und der spektralen Breite des Anregungslasers ab. Durch die Ausbildung des π -Elektronensystems in S_1 be-

finden sich einzelne Moleküle weit über der energetisch niedrigsten Lage bei vollständig planarer Konformation. Es muss folglich - neben der Relaxation der Besetzung höherer Vibrationsniveaus - zu einer Planarisierung kommen. Die Relaxation innerhalb der S_1 -Bande geschieht entlang zweier Reaktionskoordinaten, die durch die Vibrations- und die Torsionsrelaxation bestimmt sind. Ein stark vereinfachtes Schema der Relaxation ist in Abb. 4.31 zu sehen.

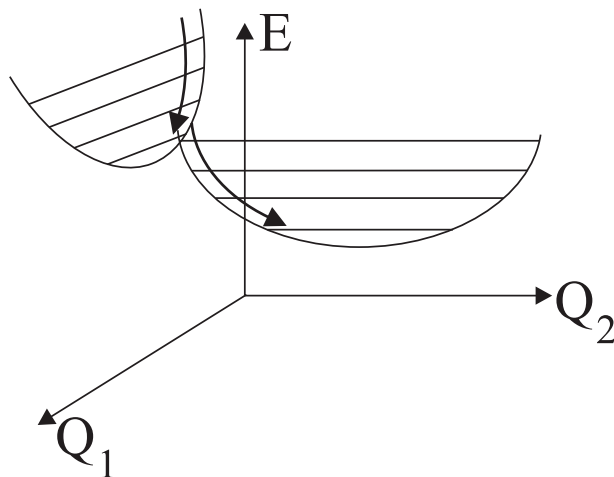


Abbildung 4.31: Stark vereinfachte Illustration der zwei unterschiedlichen Relaxationen nach Anregung der S_1 -Bande des 3T. Durch Vibrationsrelaxation entlang Q_1 und Torsionsrelaxation entlang Q_2 wird die Überschußenergie dissipiert.

Die Vibrationsrelaxation läuft entlang der Reaktionskoordinate Q_1 ab; diese entspricht weitgehend den C=C-Streckschwingungen, deren dominierende Rolle bereits in den stationären Spektren nachweisbar ist (Kap. 4.3.1). Die Koordinate Q_2 beschreibt die Torsionsrelaxation um den jeweiligen Winkel zwischen den einzelnen Thiophenringen. Während der Relaxation auf der Potential-Hyperfläche wird die Energie, die aus der Torsionsrelaxation frei wird, in andere Energieformen umgewandelt oder an das Lösungsmittel abgegeben. In Anbetracht der für die Orientierungsrelaxation ermittelten Zeitkonstanten von 29 ps (Kap.4.3.2) erscheint es ausgeschlossen, dass die Ausrichtung dreier Thiophenringe in der Lösungsumgebung innerhalb weniger hundert Femtosekunden abgeschlossen sein könnte. Daher sollte die Planarisierung der angeregten Moleküle in unseren Experimenten beobachtbar sein. Es ist deshalb naheliegend, die aus den vorliegenden Kinetiken zu etwa 2 ps bestimmte Zeit diesem Prozess zuzuordnen. Ähnliche Zeitkonstanten (500 - 800 fs für Vibrations- und etwa 4 ps für Torsionsrelaxation) wurden von Lanzani et al. [130] bei der Untersuchung von substituierten 4T-Derivaten beobachtet.

Während der Relaxation der Überschußenergie werden gemäß dieses Modells ein oder mehrere Zustände besetzt, die aufgrund der langsameren Zeitkonstanten für die Torsionsrelaxation

xation (2 ps) offenbar lange genug bevölkert sind, um effektives ISC zum Triplettssystem zu ermöglichen. Der nur geringe Energieunterschied zu dem sehr dicht benachbarten Triplettzustand T_2 bei etwa 3,4 eV [53, 54] begünstigt ein ultraschnelles Intersystem Crossing.

Das verzögerte Ansteigen der ESA zum Maximum (Fig. 4.27) läßt sich somit direkt deuten als die Bevölkering des niedrigsten, absorbierenden S_1 -Niveaus als Folge der Schwingungsrelaxation und der gleichzeitigen Ausrichtung der „verdrillten“ Moleküle, die während des Anregungsimpulses unter Erhaltung ihrer spezifischen Geometrie vom S_0 in den S_1 -Zustand transferiert wurden und dort der Planarisierung unterliegen. Erst nach der Planarisierung innerhalb 2 ps trägt der größte Teil der angeregten 3T-Moleküle zur ESA bei, so dass erst zu diesem Zeitpunkt das Maximum der ESA erreicht wird.

Das in Abb. 4.28 nur indirekt beobachtete verzögerte Ansteigen der TTA, läßt sich analog erklären, als der Beitrag der Triplettbildung aufgrund eines ultraschnellen ISCs, das während der Planarisierungsphase der in den Zustand IS angeregten Moleküle stattfindet.

Nachdem die Torsionsrelaxation und die damit verbundene Planarisierung abgeschlossen sind, erfolgt die Relaxation des S_1 -Zustandes hauptsächlich durch „langsames“ Intersystem Crossing. Die Triplettbildung, die anhand der TTA gemessen wird, läuft dann auf einer Zeitkonstanten von etwa 165 ps ab; dies entspricht der Fluoreszenzlebensdauer.

4.3.3.3 Intensitätsabhängigkeiten von ESA und TTA

Für die zuverlässige Auswertung der transienten Spektren ist es wichtig, störende Effekte wie z.B. Zweiphotonen-Absorptionen zu vermeiden, bzw. ihren Einfluss abzuschätzen. Deshalb wurden für ausgewählte Anregungswellenlängen auch Spektrensätze in Abhängigkeit von der Anregungsintensität gemessen. In den folgenden Abbildungen sind für die Anregungswellenlängen $\lambda_{Anr.}=375$ nm (Abb. 4.32) und $\lambda_{Anr.}=400$ nm (Abb. 4.33) jeweils das Produkt aus den beobachteten maximalen ΔA -Werten und den Halbwertsbreiten für die TTA über der Anregungsintensität aufgetragen. (Da die Größe des angeregten Volumens bei allen Messungen konstant blieb (ca. $0,02 \text{ cm}^2 \cdot 1\text{mm}$), wird als Maß für die Anregungsintensität direkt die gemessene Energie pro Impuls in μJ angegeben.)

Man erkennt bei Anregung mit $\lambda_{Anr.}=375$ nm einen linearen Zusammenhang, während bei $\lambda_{Anr.}=400$ nm eine quadratische Komponente dominiert. Im Rahmen des vorgestellten Modells kann dies damit erklärt werden, dass bei $\lambda_{Anr.}=375$ nm die Anregungsenergie bereits ausreicht, um Niveaus S'_1 zu besetzen, die oberhalb des postulierten Zwischenzustands IS liegen. Zur Illustration dient das in Abb. 4.34 zu sehende Schema, das die Abfolge der besetzten Niveaus zeigt.

Während der Relaxation zum niedrigsten angeregten S_1 -Zustand wird der Zustand IS be-

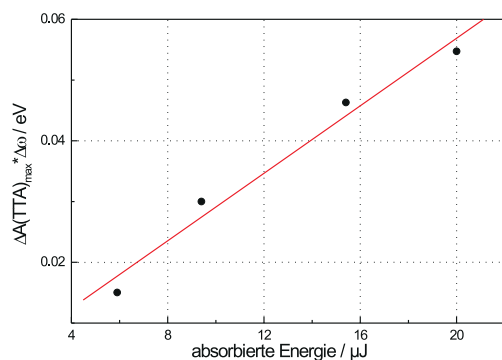


Abbildung 4.32: Intensitätsabhängigkeit der TTA bei Anregung mit $\lambda_{Anr.}=375$ nm. Die durchgezogene Linie ist eine lineare Anpassung an die Messdaten.

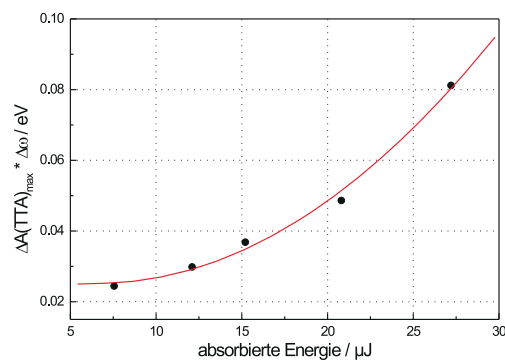


Abbildung 4.33: Intensitätsabhängigkeit der TTA bei Anregung mit $\lambda_{Anr.}=400$ nm. Die durchgezogene Kurve ist eine quadratische Anpassung an die Messdaten.

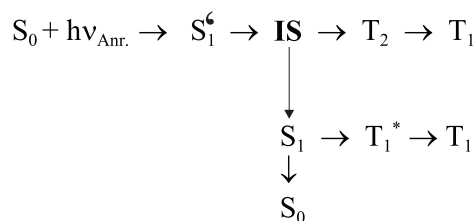


Abbildung 4.34: Schematische Darstellung der Relaxationsprozesse nach Anregung mit $\lambda_{Anr.}=375$ nm zu dem höher angeregten Schwingungsniveau S_1' . Die Energierelaxation führt zu den beiden Endzuständen S_0 und T_1 . Der zusätzliche schnelle Anteil der Triplettbildung erfolgt über der Zwischenzustand IS.

völkert und damit das ultraschnelle ISC ermöglicht, das über den Zustand T_2 zur Besetzung des niedrigsten Triplettzustandes T_1 führt. Deshalb steigt die Triplettbildung in diesem Fall linear mit der Anregungsintensität. Moleküle, die nicht der schnellen Triplettbildung unterliegen, erreichen den niedrigsten S_1 -Zustand und können ihre Anregungsenergie entweder durch Fluoreszenz (weniger als 5%) oder durch ISC (ca. 95%) zu Schwingungsniveaus T_1^* des T_1 -Niveaus abbauen.

Ein anderes Verhalten ergibt sich bei Anregung mit $\lambda_{Anr.} = 400$ nm. Hier ist die Photonenenergie zu niedrig, um Moleküle direkt in den Zustand IS oder darüber anzuregen: Man beobachtet daher bei niedrigen Intensitäten die übliche Triplettbildung durch ISC vom niedrigsten S_1 -Zustand zu Schwingungsniveaus T_1^* des T_1 -Zustands (Schema **a** in Abb. 4.35). Erst bei höheren Anregungsintensitäten steigt die Triplettausbeute an. Die quadratische Abhängigkeit von der Anregungsintensität in Abb. 4.33 zeigt, dass eine Stufen-Absorption auftritt. Hierbei werden Moleküle durch die Absorption zweier Photonen aus den Anre-

gungsimpuls in höhere Singulett-Niveaus S_n angeregt. Anstelle „virtueller“ Niveaus wie bei der Zweiphotonen-Anregung von 1T oder 2T, dienen hier reale Schwingungsniveaus des S_1 -Zustands, als Zwischenzustände während der Stufen-Absorption. Die hierbei erfolgte Besetzung in S_n kann über mehrere Reaktionswege abgebaut werden (Schema **b** in Abb. 4.35).

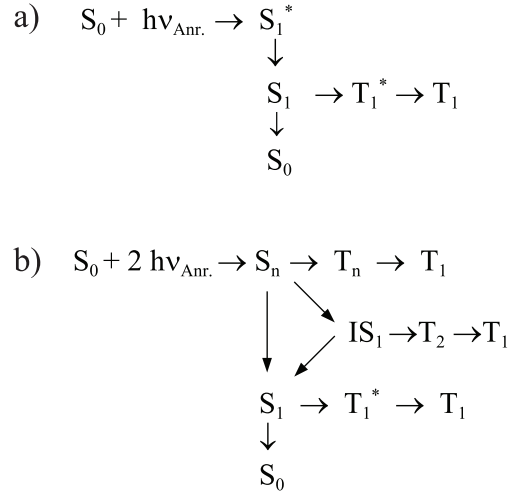


Abbildung 4.35: Schematische Darstellung der Relaxationsprozesse bei Anregung mit $\lambda_{\text{Anr.}}=400$ nm. Schema a) berücksichtigt nur Einphotonen-Anregung, Schema b) enthält auch zusätzliche Relaxationswege im Falle der Stufen-Absorption.

Neben dem denkbaren ISC zwischen hochangeregten Singulett- und Triplettzuständen ($S_n \rightarrow T_n$), dem innere Konversion innerhalb des Triplettsystems folgt, kommt es zur inneren Konversion im Singulett-System, die zur Besetzung des S_1 -Niveaus und des Zustands IS führt. In diesem Falle besteht wiederum die Möglichkeit zur ultraschnellen Triplettbildung ($IS \rightarrow T_2$), zur „langsamen“ Triplettbildung ($S_1 \rightarrow T_1^*$), oder zur Rückkehr in den Grundzustand ($S_1 \rightarrow S_0$) nach Fluoreszenz.

In jedem Fall müssen sowohl das mögliche Intersystem Crossing zwischen den hochangeregten Zuständen ($S_n \rightarrow T_n$), als auch die innere Konversion ($S_n \rightarrow S_1$) auf einer sehr kurzen Zeitskala (wenige hundert fs) ablaufen, da die Lebensdauer dieser Zustände im allgemeinen sehr kurz ist. Nur durch die erst bei den höchsten verwendeten Anregungsintensitäten ($>20 \mu\text{J}$) zusätzlich auftretende Stufen-Absorption werden die Voraussetzungen zu einer Bevölkерung von IS und damit zu der in Abb. 4.33 sichtbaren Verstärkung der Triplettbildung geschaffen. Die Möglichkeit zum „normalen“ gemäß Schema **a** in Abb. 4.35 ablaufenden, ISC bleibt von der Stufen-Anregung unberührt.

Alle Ergebnisse der spektral aufgelösten Messungen (Wellenlängenabhängigkeit der Triplettbildung, Kinetiken für ESA und TTA und der Intensitätsabhängigkeit der TTA) bestätigen das Modell des ultraschnellen ISC, das anhand der Messungen im Bleachingbereich

entwickelt und mit Hilfe der spektralen Daten verfeinert werden konnte. Die Torsionsrelaxation der im Grundzustand gegeneinander verdrehten Thiophene, die auf Zeitskala von 2 ps abläuft, bietet offenbar die Möglichkeit, dass angeregte Moleküle an geeigneten Stellen im Energiediagramm dem ISC unterliegen und so zur Triplettbildung beitragen.

Unter Zuhilfenahme der Ergebnisse von Weinkauff et al. [52–54] können die hier gewonnenen Erkenntnisse in Form eines Termschemas (Abb. 4.36) zusammengefasst werden.

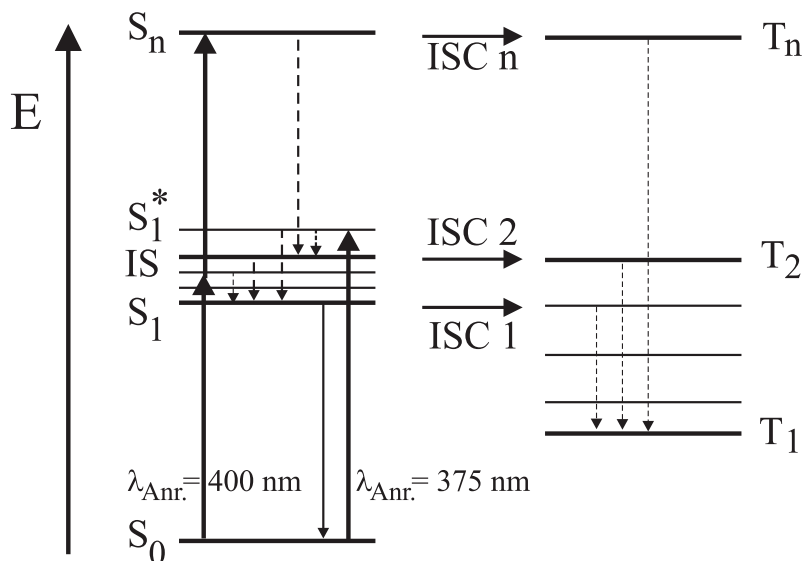


Abbildung 4.36: Termschema der zur Triplettbildung beitragenden Zustände in 3T sowie der relevanten Relaxationen nach Anregung mit $\lambda_{Anr.} = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{Anr.} = 400 \text{ nm}$ oder $2 \cdot (\lambda_{Anr.} = 400 \text{ nm})$. Die nicht näher bezeichneten (dünner gezeichneten) Niveaus veranschaulichen (ohne Anspruch auf Vollständigkeit oder Maßstabstreue) einige Schwingungsniveaus, die den elektronischen Zuständen überlagert sind.

4.3.4 Drehimpulsänderung bei der Torsionsrelaxation

Ein wesentlicher Aspekt des vorgestellten Modells des ultraschnellen ISC als Folge des Zusammenspiels von Torsions- und Vibrationsrelaxation (vgl. Abb. 4.31 auf Seite 71) ist die Drehung einzelner Thiophenringe gegeneinander. Da diese Drehung sowohl zeitlich als auch energetisch sehr eng mit dem ISC zusammenhängt, stellt sich die Frage, ob die Drehimpulsänderung, die der Torsion der Ringe entspricht, möglicherweise direkt für die Spinumkehr des angeregten Elektrons vom Singulett- ins Triplett-niveau zur Verfügung gestellt werden könnte.

Um dies zu prüfen, wurde anhand der geometrischen Daten (Bindungslängen und Bindungswinkel), die vor allem in den Arbeiten von Colditz et al. [123] und Negri et al. [111] quantenchemisch bestimmt wurden, das Trägheitsmoment J eines Thiophenringes berech-

net. In guter Näherung verläuft die Drehachse, die durch die Bindung zwischen benachbarten Ringen gegeben ist, durch die beiden Kohlenstoffatome, die dem Schwefelatom benachbart sind (vgl. Abb. 2.1 auf Seite 6). Mit Hilfe geometrischer Überlegungen lassen sich dann die Abstände der übrigen Atome zu dieser Drehachse berechnen. Der Abstand des Schwefelatoms ergibt sich zu $r_S = 1,14 \text{ \AA}$. Die Abstände der gegenüberliegenden Kohlenstoffatome zur Drehachse betragen $r_{C1} = r_{C2} = r_C = 1,28 \text{ \AA}$, und die an diese Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome befinden sich im Abstand von $r_{H1} = r_{H2} = r_H = 2,23 \text{ \AA}$. Mit dem Massen m_S , m_C und m_H für Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff ergibt sich das Trägheitsmoment zu:

$$J = \sum r_i^2 m_i = r_S^2 m_S + 2 r_C^2 m_C + 2 r_H^2 m_H = 1,53 \cdot 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

Setzt man für die Zeitdauer der Drehung um den vorhergesagten Winkel von ca. 30° ($2\pi/12 \approx 0,523$) [119] die gemessene schnelle Zeitkonstante von $\tau_1 = 2 \text{ ps}$ ein, so erhält man für die Drehimpulsänderung ΔL :

$$\Delta L = J\omega = 1,53 \cdot 10^{-45} \text{ kg m}^2 \frac{0,523}{2 \text{ ps}} = 0,71\hbar.$$

Da die Drehimpulsänderung beim Spin-Flip von $-\frac{1}{2}\hbar$ auf $+\frac{1}{2}\hbar$ $\Delta L = 1\hbar$ beträgt, wäre dieser Wert zu niedrig, um die Torsionsrelaxation direkt mit der Spinumkehr in Verbindung zu setzen. Es ist jedoch zu beachten, dass bei 3T jedes der beiden Thiophenmonomere am Ende der Kette um etwa 30° relativ zu dem mittleren Ring verdreht sein soll [119], so dass sich insgesamt bei der Planarisierung eine Drehimpulsänderung von $\Delta L = 1,41\hbar$ ergibt. Obwohl die Fehler der Geometriedaten nicht berücksichtigt werden konnten⁴, und die Näherung eines starren Rotators verwendet wurde, zeigt dies, dass durch die Drehung der Ringe während der Planarisierung durchaus der zum Umklappen des Spins benötigte Drehimpuls zur Verfügung gestellt werden könnte.

Die Frage, ob die Planarisierung des Moleküls tatsächlich die Spin-Bahnpkopplung soweit verbessert, und damit das Spin-Bahn-Verbot dementsprechend lockert, um ein besonders schnelles und effektives Intersystem Crossing bei 3T zu begründen, kann nur in aufwendigen theoretischen Rechnungen, die den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würden, beantwortet werden. Dennoch berechtigt allein diese Abschätzung zu der Annahme, dass die Planarisierung die Triplettbildung günstig beeinflusst.

⁴Die theoretischen Rechnungen in [111, 123] sind ohne Fehlerangabe.

4.4 Quaterthiophen

4.4.1 Stationäre Spektren

Die stationären Spektren der Absorption und Fluoreszenz von 4T sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Man beobachtet, dass die Fluoreszenzbande im Gegensatz zur Absorptionsbande deutlich stärker strukturiert ist. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei den anderen untersuchten Thiophenen beobachtet (Kap. 4.1.1, 4.2.1, und 4.3.1).

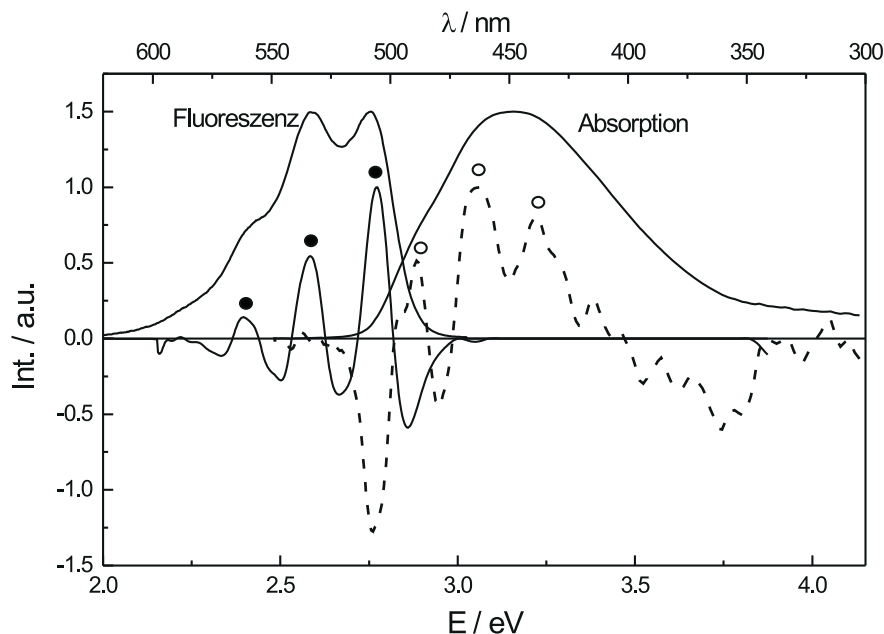


Abbildung 4.37: Spektren der Absorption und der Fluoreszenz von 4T (normiert auf 1,5), sowie die entsprechenden negativen 2. Ableitungen (jeweils darunter auf 1 normiert). Die im Text und in Tabelle 4.7 genannten Maxima sind mit \circ (Absorption) bzw. \bullet (Fluoreszenz) gekennzeichnet.

Die Berechnung der negativen zweiten Ableitung ist jeweils unter den zugehörigen Banden in Abb. 4.37 zu sehen. Es wird dadurch deutlich, dass nicht nur die Fluoreszenz strukturiert ist, sondern dass sich auch in der zweiten Ableitung der zunächst strukturlos erscheinenden Absorptionsbande die Einflüsse der dominierenden Schwingungsmoden zeigen. Diese werden von einer Vielzahl anderer möglicher Vibrations- bzw. Rotationsmoden überlagert, und sind durch die thermische Verteilung der Moleküle bei Raumtemperatur und ihre Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel stark verbreitert.

Insbesondere für die Absorptionsbande sind die Ergebnisse – trotz Glättung der gewonnenen Kurven – jedoch weniger deutlich als im vorangegangenen Kapitel bei 3T. Bei der Fluoreszenz sind hier nur drei Maxima sichtbar. Die Abstände der Maxima der negativen zweiten Ableitungen betragen $\Delta E = 0.186$ eV bzw. $\Delta E = 0.189$ eV für die Fluoreszenz

und $\Delta E = 0.178$ eV bzw. $\Delta E = 0.184$ eV für die Absorption und stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen von etwa $\pm 0,015$ eV überein. Diese Energie entspricht der von der Theorie vorhergesagten (0,19 eV [111]) und in hochauflösenden Experimenten bei $T = 4,2$ K (0.18 eV [133]) bestätigten C=C-Streckmode. Diese dominiert durch die Kopplung an den elektronischen Übergang nicht nur die hier gezeigten Spektren, sondern auch die Ergebnisse bei 4,2 K [133]; dies stimmt mit quantenchemisch berechneten Spektren überein [111]. Andere Schwingungen spielen bei den in sich planaren Thiophenringen und der planaren Konformation des 4T-Moleküls im angeregten Zustand offenbar nur eine untergeordnete Rolle; sie machen sich aber in den Abweichungen der einzelnen Werte voneinander, und in der weitgehend unstrukturierten Form des Spektrums bemerkbar.

Aus der Differenz zwischen dem Maximum der negativen zweiten Ableitungen der Fluoreszenz bei der höchsten Energie und dem Maximum für die Absorption bei der niedrigsten Energie errechnet sich eine Stoke'sche Verschiebung von $(0,096 \pm 0,015)$ eV für 4T. Dies ist lediglich 0,006 eV höher als bei 3T und geringer als die Fehlergrenze von etwa 0,015 eV. Da die Stoke'sche Verschiebung ein Maß für die Geometrieänderung zwischen Grundzustand und ersten angeregten Zustand ist, zeigt dies, dass in beiden Molekülen ähnliche Geometrieänderungen nach der optischen Anregung ablaufen. Dies stimmt mit der Theorie überein, die besagt, dass auch bei 4T der erste angeregte Zustand planar ist [111,123].

Die numerischen Werte sind in Tabelle 4.7 zusammengestellt.

Absorptionsmaxima		Fluoreszenzmaxima		$S_1 \leftarrow S_0$ (0,0)	$S_1 \rightarrow S_0$ (0,0)
eV	nm	eV	nm		
3,236	384	2,778	447	2,874 eV	2,778 eV
3,058	406	2,592	479		
2,874	432	2,403	517		

Tabelle 4.7: Lage der Maxima der neg. 2. Ableitungen von Fluoreszenz- und Absorptionsspektren (vgl. Abb. 4.37), sowie der Übergänge $S_1 \leftarrow S_0$ (0,0) und $S_1 \rightarrow S_0$ (0,0), die jeweils dem Maximum bei der höchsten bzw. niedrigsten Energie zugeordnet wurden. Die daraus berechnete Stokes'sche Verschiebung beträgt 0.096 eV.

4.4.2 Zeitaufgelöste Spektren

4.4.2.1 Messung des Ausbleichverhaltens

Auch für 4T wurden zunächst Messungen im Bleaching-Bereich mit gleicher Wellenlänge des Anregungs- und Testlasers durchgeführt. Typische Ergebnisse sind für Dioxan als Lösungsmittel bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l in Abb. 4.38 dargestellt. Die absorbierte Anregungsenergie pro Impuls wurde von $0,6 \mu\text{J}$ bis $21 \mu\text{J}$ ($16 \frac{\text{MW}}{\text{cm}^2}$ bis $4,9 \frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$) mit Hilfe von Neutralgraufiltern variiert, und jeweils direkt vor der Probenküvette bestimmt. Die Anregungswellenlänge betrug $\lambda_{\text{Anr.}} = 396 \text{ nm}$, d.h. es wurde fast im Absorptionsmaximum, das bei $\lambda_{\text{max}} = 392 \text{ nm}$ liegt [21], angeregt.

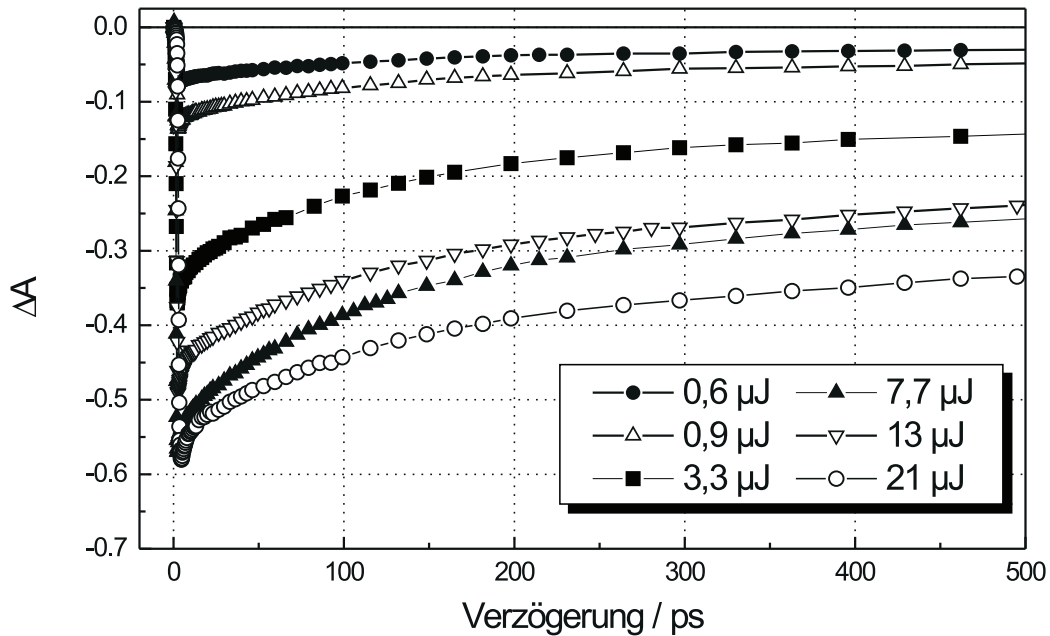


Abbildung 4.38: Kinetiken des Ausbleichverhaltens von 4T in Dioxan bei $\lambda_{\text{Anr.}} = \lambda_{\text{Test}} = 396 \text{ nm}$ für absorbierte Anregungsenergien im Bereich von $0,6 \mu\text{J}$ bis $21 \mu\text{J}$.

Man beobachtet zunächst einen schnellen Anstieg des Ausbleichens, der sehr gut mit der zum Messzeitpunkt „langen“ Impulsdauer von $\tau_L = (450 \pm 50) \text{ fs}$ korreliert.

Der Abfall des Bleachings erfolgt bei allen verwendeten Anregungsintensitäten deutlich schneller, als es aufgrund der bekannten spontanen Fluoreszenzlebensdauer, die mit Hilfe der Einzelphotonenzählung zu $\tau_F = (500 \pm 50) \text{ ps}$ bestimmt wurde [41, 42], zu erwarten wäre. Passt man an die Messdaten eine Exponentialfunktion an, so ergeben sich Zeitkonstanten von 130 ps bis 170 ps (bei niedrigeren Anregungsintensitäten werden etwas längere

Abklingzeiten beobachtet). Diese Diskrepanz zeigt, dass der beobachtete Zerfall des Bleachings nicht bzw. nicht allein durch die Rückkehr angeregter Moleküle in den Grundzustand aufgrund der spontanen Fluoreszenzlebensdauer erklärt werden kann.

Auch die Berücksichtigung der bei dieser Testwellenlänge überlagerten Triplett-Triplett-Absorption kann nicht allein als Erklärung für diese starke Abweichung herangezogen werden. Dies verdeutlicht die Anpassung einer biexponentiellen Funktion an die Messdaten, die sich als Lösung eines Ratengleichungssystems ergibt, welches den Abbau der S_1 -Bevölkerung durch Fluoreszenz, innere Konversion, Intersystem Crossing sowie ein eventuell beschleunigtes Intersystem Crossing (vgl. 3T) in Betracht zieht. Bei einer derartigen biexponentiellen Anpassung rückt die längere der beiden Zeitkonstanten in den Bereich von 160 ps bis 255 ps, während die kürzere Zeitkonstante zwischen 2,0 ps und 10 ps liegt. Beide Zeiten können nicht durch entsprechende photophysikalische oder photochemische Prozesse belegt werden. Um zu klären, ob dieses Zeitverhalten durch das Lösungsmittel beeinflusst wird, oder ob die Zeitkonstanten von der Anregungswellenlänge abhängen, wie es bei 3T beobachtet wurde, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt.

Kontrollmessungen in Ethanol und Cyclohexan zeigen keine Unterschiede zum Verhalten in Dioxan, das in Abb. 4.38 dargestellt ist; auch bei einer Veränderung der Wellenlänge hin zu $\lambda_{Anr.} = \lambda_{Test} = 380$ nm konnten keine signifikanten Unterschiede bemerkt werden. Dies bedeutet, dass der Prozess, der die Verkürzung der Zeitkonstanten verursacht, nicht oder nur wenig von der Polarität des Lösungsmittels und der Anregungswellenlänge abhängt. Um die Auswirkung der Drehung der Dipolmomente der angeregten Moleküle im Lösungsmittel d. h. die Orientierungsrelaxation zu untersuchen, wurde hier, zusätzlich zu der Anregung unter dem „magischen Winkel“, auch mit Polarisationen des Anregungslasers parallel bzw. senkrecht gegenüber dem Testlaser gemessen: Die Messkurven lassen sich mit der gängigen Theorie zur Polarisationsanisotropie [131] nicht zufriedenstellend auswerten: Bei paralleler Polarisation ist aufgrund der Drehung der Moleküldipole aus der Richtung der Polarisation des Testlasers heraus ein beschleunigter Zerfall des Ausbleichens zu erwarten, während bei senkrechter Polarisation ein verzögertes Erreichen des Maximums vorhergesagt wird. Beide Effekte konnten nicht eindeutig beobachtet werden. Ebenso konnten die Daten nicht mit der entsprechenden Theorie [131] simuliert werden. Erst die simultanen Messungen in den Spektralbereichen von Fluoreszenz-, ESA- und TTA, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden, ermöglichen es, auch die Kinetiken des Bleachings zu erklären.

4.4.2.2 Spektral aufgelöste Messungen

Die Untersuchungen von 4T mit zeitlicher und spektraler Auflösung wurden mit dem in Kap. 3.3.2 beschriebenen Spektrometer bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l in Dioxan durchgeführt. Die Anregungsenergie betrug $10 \mu\text{J}$, die Impulsdauer des Lasers 200 fs und die Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{Anr.}} = 400 \text{ nm}$.

Es zeigen sich drei charakteristische transiente Spektren (Abb. 4.39 und 4.40). Anhand der Literatur [21, 44, 48, 49], ihrer spektralen Lage und der zugehörigen Kinetiken können sie der induzierten Fluoreszenz ($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$), der Excited State Absorption (ESA) ($\lambda_{\text{max1}} = 680 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max2}} = 710 \text{ nm}$) und der Triplett-Triplett-Absorption (TTA) ($\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$) zugeordnet werden. Entsprechend der größeren Konjugationslänge des delokalisierten π -Elektronensystems von 4T im Vergleich zu den kürzeren Thiophenoligomeren sind alle drei Einzelspektren deutlich zu längeren Wellenlängen hin verschoben. Darüber hinaus ist vor allem die ESA-Bande deutlich breiter und bildet zwei Maxima bei $\lambda_{\text{max1}} = 680 \text{ nm}$ und bei $\lambda_{\text{max2}} = 710 \text{ nm}$ aus.

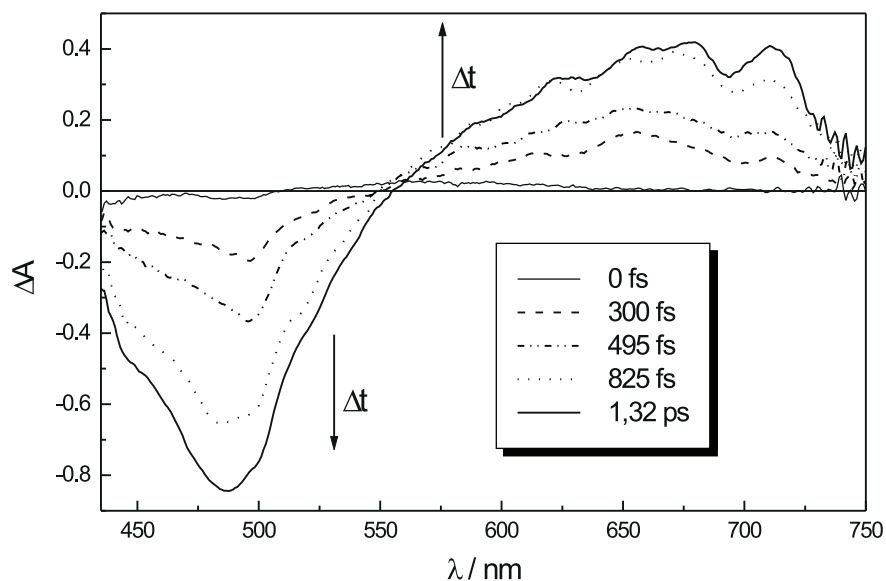


Abbildung 4.39: Änderung der Absorbanz ΔA von 4T in Dioxan zu vier unterschiedlichen Zeitpunkten während des Aufbaus der Fluoreszenz ($\lambda = 480 \text{ nm}$) und der ESA ($\lambda_{\text{max1}} = 680 \text{ nm}$ / $\lambda_{\text{max2}} = 710 \text{ nm}$) bis zum jeweiligen Maximum. (Die Richtung fortschreitender Zeit ist mit Pfeilen markiert.)

Die transienten Spektren während des Aufbaus der ESA und der Fluoreszenz zeigt Abb. 4.39. Die Zeit bis zum Erreichen des maximalen ΔA -Werts beträgt ca. 1,3 ps. Die Ausbildung eines isosbestischen Punktes bei $\lambda = 561 \text{ nm}$ ist ein Indiz dafür, dass im dargestellten Zeitintervall ESA und Fluoreszenz von selben elektronischen Niveau aus erfolgen, und bestätigt

somit die obige Zuordnung der einzelnen Banden.

Auf einer längeren Zeitskala (Abbildung 4.40) beobachtet man den Zerfall beider Spektren sowie den Aufbau der TTA, deren Maximum bei $\lambda = 571$ nm liegt. Ein zweiter isosbestischer Punkt zwischen den Banden von ESA und TTA bei $\lambda = 615$ nm unterstützt die Auffassung, dass es sich um Folgeprozesse handelt: Während die ESA beim Abbau der S_1 -Besetzung zerfällt, entsteht simultan die TTA, die durch ISC vom S_1 -Niveau zum Triplettssystem gebildet wird. Der Zerfall der TTA kann aufgrund der langen Triplettlebensdauer von $\tau = 38\mu\text{s}$ [48] innerhalb des Messzeitraums nicht verfolgt werden.

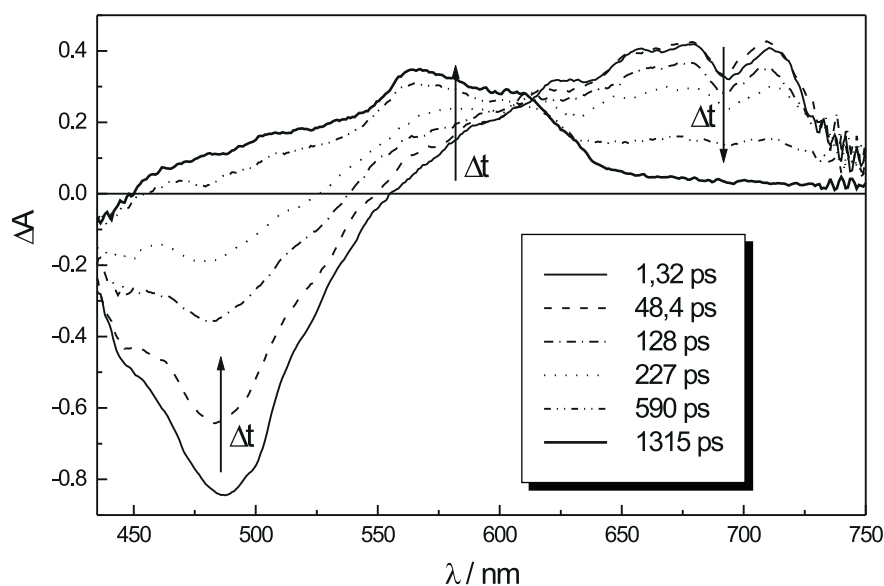


Abbildung 4.40: Änderung der Absorbanz ΔA von 4T in Dioxan zu sechs unterschiedlichen Zeitpunkten während des Abbaus von Fluoreszenz und ESA sowie des Aufbaus der TTA ($\lambda = 571$ nm).

Für eine genauere Analyse wurden Kinetiken u. a. bei den folgenden Wellenlängen näher untersucht: ⁵

$\lambda = 487$ nm: Maximum der Fluoreszenz

$\lambda = 561$ nm: Isosbestischer Punkt zwischen Fluoreszenz und ESA ⁶

$\lambda = 571$ nm: Maximum der TTA

$\lambda = 676$ nm: 1. Maximum der ESA

$\lambda = 710$ nm: 2. Maximum der ESA

⁵Es wurde jeweils ein Bereich von $\Delta\lambda = \pm 3$ nm gemittelt, um zufällige Schwankungen nach Möglichkeit zu minimieren.

⁶Hier sollte sich der Aufbau der TTA weitgehend ungestört beobachten lassen.

Die Kinetiken, die nach erfolgter Korrektur des Chirps des Weißlichtkontinuums gebildet wurden, sind in den folgenden Abbildungen 4.41 und 4.42 dargestellt.

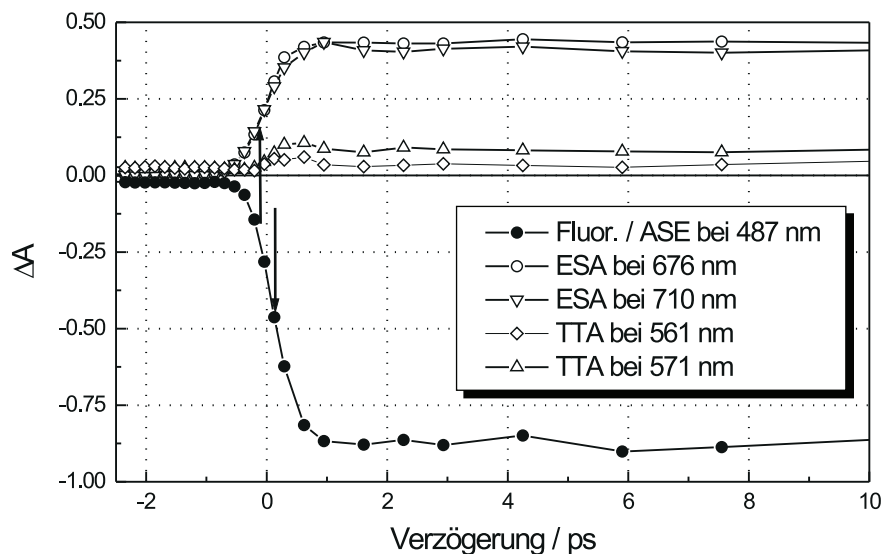


Abbildung 4.41: Kinetiken bei ausgewählten Wellenlängen in den Gebieten von Fluoreszenz, ESA, und TTA für Verzögerungszeiten bis 10 ps. Die Pfeile markieren jeweils den Zeitpunkt, zu dem die Hälfte des maximalen ΔA -Wertes erreicht wird. Ihr zeitlicher Abstand bestimmt die Verzögerung zwischen ESA und Fluoreszenz und beträgt $\Delta t = (200 \pm 60)$ fs.

Sowohl die Fluoreszenz, als auch die ESA zeigen Anstiegszeiten, die auch hier der unabhängig bestimmten Impulsdauer des Anregungsimpulses von 200 fs entsprechen. Der Aufbau der induzierten Fluoreszenz erfolgt mit einer Verzögerung von (200 ± 60) fs gegenüber dem Aufbau der ESA (die Pfeile in Abb. 4.41 markieren jeweils die Hälfte des maximalen ΔA -Wertes). Dies spiegelt die Vibrationsrelaxation innerhalb der S_1 -Bande wieder. Ein verzögerter Aufbau der ESA, der TTA oder der Fluoreszenz innerhalb weniger Pikosekunden, wie er bei 3T infolge des Zusammenspiels von Vibrations- und Torsionsrelaxation beobachtet wurde, ist hier nicht zu erkennen. Für 4T existieren weder quantenchemische Rechnungen zur Energie einzelner angeregter Zustände in Abhängigkeit von Torsionswinkeln noch experimentelle Ergebnisse für den Grundzustand. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass 4T im Grundzustand in einer Konformation vorliegt, die bereits eine höhere Planarität als 3T besitzt, so dass die Torsionsrelaxation schneller ablaufen könnte. Einzelne theoretische Rechnungen, die nach Geometrieoptimierung der Moleküle zu einer weitgehend planaren Struktur gelangen, legen eine solche Deutung nahe [123].

Das Zeitverhalten für längere Verzögerungen, das in Abb. 4.42 für dieselben Wellenlängen wie in Abb. 4.41 zusammengestellt ist, zeigt mehrere Auffälligkeiten, die dem üblicherweise

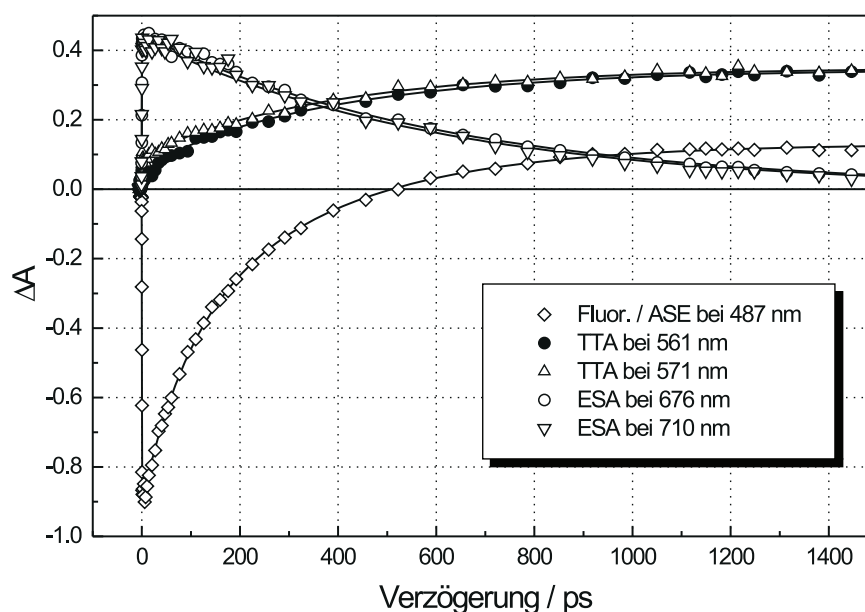


Abbildung 4.42: Kinetiken bei ausgewählten Wellenlängen in den Gebieten von Fluoreszenz, ESA, und TTA für Verzögerungszeiten bis 1450 ps. Die Fluoreszenz fällt deutlich schneller ab, als es dem Abbau der ESA und dem Aufbau der TTA entsprechen würde.

verwendeten Modell für die Relaxation der angeregten Moleküle widersprechen. Hierbei wird nach der Vibrationsrelaxation im Singulettssystem, das S_1 -Niveau durch Fluoreszenz, Triplettbildung (ISC) und innere Konversion entleert. Als Folge müßten die Kinetiken für Fluoreszenz, TTA und ESA jeweils übereinstimmende Zeitkonstanten ergeben. In unseren Experimenten allerdings ist der Aufbau der TTA scheinbar etwas schneller als der Zerfall der ESA. Noch wesentlich auffälliger ist jedoch der in Abb. 4.42 sehr gut zu erkennende Abbau der Fluoreszenz, der etwa doppelt so schnell erfolgt, wie der Abbau der ESA. Dies steht zunächst scheinbar im Widerspruch zu der Beobachtung der beiden isosbestischen Punkte in den in Abb. 4.39 und Abb. 4.40 auf Seite 82 gezeigten Spektrensätzen, ihrer Deutung als Hinweis auf Prozesse, die über das gleiche zugrunde liegende Energieniveau S_1 ablaufen, und damit zur Zuordnung der einzelnen Banden. Andererseits ist diese Zuordnung aufgrund einer Vielzahl von unterschiedlichen Experimenten und theoretischen Rechnungen erfolgt (z. B. [44, 48, 52, 111, 123, 126, 133]), und auch im Vergleich mit den anderen Thiophenoligomeren nicht in Zweifel zu ziehen.

Um zunächst die beobachteten Zeiten grob zu charakterisieren, wurden für die Kinetiken bei allen fünf Wellenlängen Anpassungen mit biexponentiellen Funktionen vorgenommen.

Die Ergebnisse zeigt Abb. 4.43; die Parameter für die angepassten Funktionen der Form

$$\Delta A = \frac{1}{1 + e^{-\frac{2t}{\tau_L}}} \left(B e^{-\frac{t}{\tau_1}} + C e^{-\frac{t}{\tau_2}} + D \right) \quad (4.15)$$

sind in Tabelle 4.8 zusammengestellt.

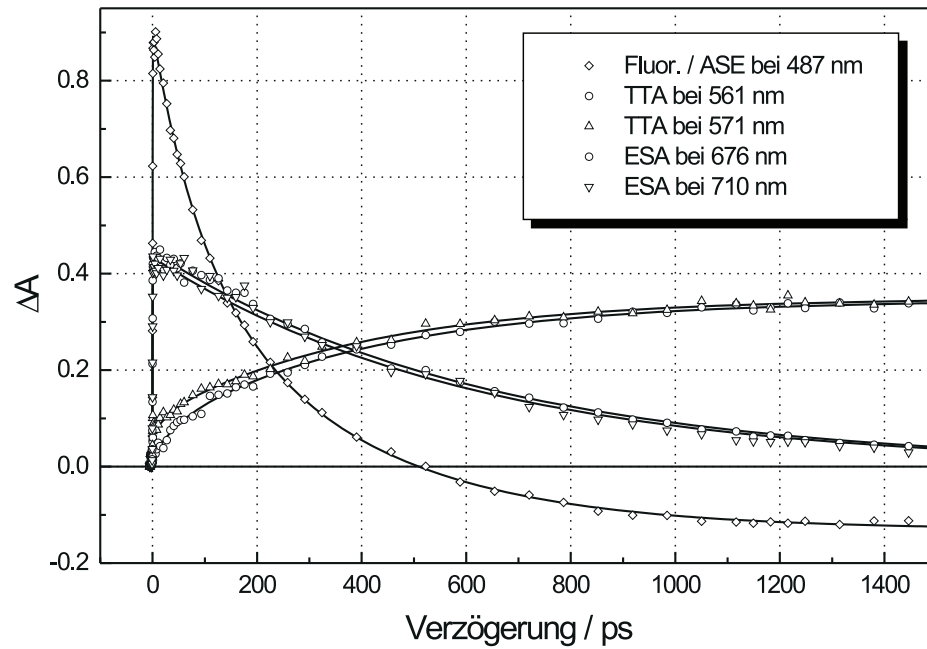


Abbildung 4.43: Exponentielle Anpassungen gemäß Gleichung 4.15 an die Kinetiken von Fluoreszenz, ESA und TTA in 4T. Eine Zusammenstellung der Parameter findet sich in Tabelle 4.8. Zwecks besserer Übersichtlichkeit wurden die ΔA -Werte der Fluoreszenz mit (-1) multipliziert.

λ	Zuord.	B	τ_1/ps	C	τ_2/ps	D	τ_L/fs
487 nm	Fl.	-0,42	91±18	-0,61	327±50	0,13	202±30
561 nm	TTA	-0,24	48±16	-0,31	410±61	0,35	–
571 nm	TTA	-0,60	27±16	-0,30	398±45	0,35	–
676 nm	ESA	–	–	0,45	604±51	–	185±26
710 nm	ESA	–	–	0,43	610±50	–	193±30

Tabelle 4.8: Parameter der mit Hilfe von Gl. 4.15 angepassten Messkurven, die in Abb. 4.43 als durchgezogene Kurven gezeichnet sind. Für die ESA liefert bereits eine einfach exponentielle Funktion gute Anpassungen; die TTA zeigt keinen Anstieg mit dem Laserimpuls τ_L , so dass der Vorfaktor in Gl. 4.15, der bei der Fluoreszenz und der ESA den endlichen Anregungsimpuls berücksichtigt, nicht angewendet wurde.

Da die Fluoreszenzlebensdauer von 4T zu (500 ± 50) ps bestimmt wurde [41, 42], spiegelt im Rahmen der Fehlergrenzen lediglich die Zerfallszeit für die ESA mit (604 ± 51) ps bzw. (610 ± 50) ps die Lebensdauer des S_1 -Niveaus wieder. Die anderen Zeiten weichen hiervon – ebenso wie bei den Bleaching-Messungen in Abschnitt 4.4.2.1 – zu weit ab, um sich mit einem einfachen Modell (Abbau der S_1 -Bevölkerung führt zum Rückgang von ESA und Fluoreszenz sowie zum Aufbau der TTA) erklären zu lassen. Andererseits konnten die Messdaten in einer Reihe von Messungen – auch bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen, Anregungsenergien und Impulsdauern – bestätigt werden, und weisen nur geringe Rauschanteile auf, so dass Messfehler für die Differenzen als Ursache auszuschließen sind.

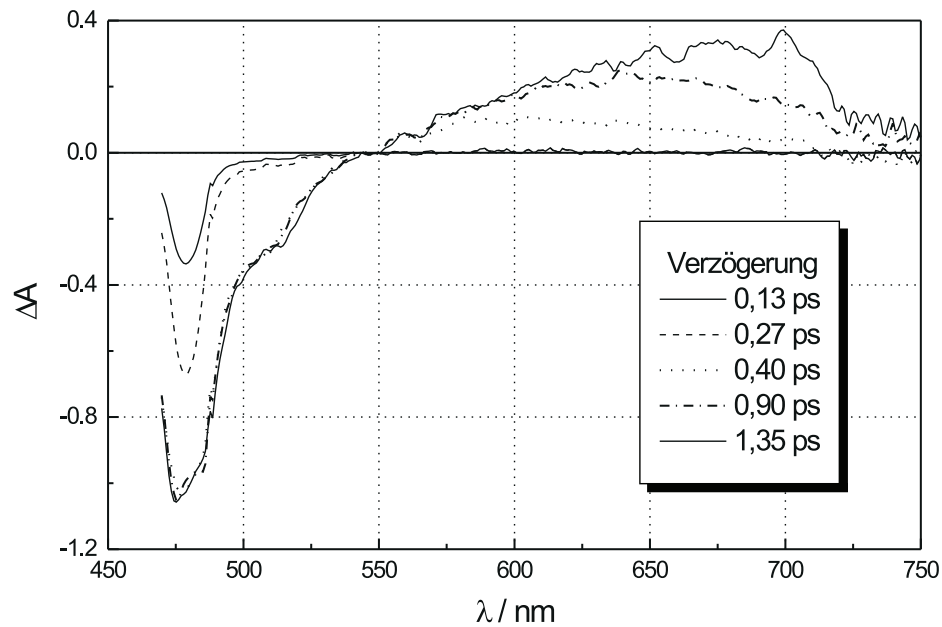


Abbildung 4.44: Bildung von Fluoreszenz und ESA in 4T bei einer Anregungsenergie von $26 \mu\text{J}$ ($11 \frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$). Im Unterschied zu niedrigeren Anregungsintensitäten (vgl. Abb. 4.41) erfolgt der Aufbau im Fluoreszenzgebiet schneller und es kommt zu einer deutlichen Verschmälerung der Bandenform von 71 nm auf 30 nm.

Einen wichtigen Hinweis auf die Ursache der scheinbar widersprüchlichen Daten erhält man, wenn man die Anregungsenergie von ca. $15 \mu\text{J}$ auf $26 \mu\text{J}$ erhöht (Abb. 4.44). Bei dieser Energie tritt eine deutliche Linien- bzw. Bandenverschmälerung (engl. „Line-Narrowing“) zutage, die mit einer ebenfalls deutlich sichtbaren Überhöhung der Intensität bei $\lambda = 475$ nm verbunden ist.

Die Lumineszenz ist bei dieser Anregungsintensität ($11 \frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$) bereits vor dem Aufbau der ESA vorhanden und erreicht bereits innerhalb von 500 fs ihr Maximum, während der Auf-

bau der ESA erst nach 1,35 ps abgeschlossen ist. Bei der in Abb. 4.44 dargestellte Messreihe beginnt der untersuchte Wellenlängenbereich nicht wie z.B. in Abb. 4.40 auf Seite 82 bei 440 nm, sondern erst bei 465 nm, da es hier notwendig war, die sehr starke Intensität der Fluoreszenz mittels Farbglasfiltern vor dem Spektrographen abzuschwächen, um einerseits eine Übersteuerung der besonders in diesem Bereich sehr empfindlichen CCD-Kamera zu vermeiden, und um andererseits auch ESA und TTA mit ausreichender Intensität aufzeichnen zu können. Dennoch ist eine sehr deutliche Einengung des Fluoreszenzspektrums auch auf der langwelligen Seite sichtbar. Die Lage des Maximums verschiebt sich jedoch nicht, sondern bleibt bei 480 nm. Vergleicht man die Halbwertsbreite bei Anregung mit Energien von 15 μJ (Abb. 4.40 auf Seite 82) oder darunter mit dem hier gezeigten Fluoreszenzspektrum bei 26 μJ Anregungsenergie (Abb. 4.44), so erkennt man, dass die Halbwertsbreite von ursprünglich 71 nm auf etwa 30 nm abgenommen hat.

Aus der Laserphysik ist ein solches Verhalten bekannt, und wird allgemein als verstärkte spontane Emission (Amplified Spontaneous Emission – ASE), der Vorstufe der Lasertätigkeit, gedeutet. Bei organischen Polymeren wurden in den letzten Jahren (1997-2000) vor allem nach intensiver Laser-Anregung von dünnen Filmen, aber auch in Lösungen organischer Farbstoffe (DODCI, Rh6G) und konjugierter Polymere (PPV, Poly(dioctylfluoren)) ähnliche Linien-/Bandenverschmälerungen berichtet (z.B. [134], [135] und [136] sowie darin enthaltene Referenzen). Obwohl ein Verständnis dieser Prozesse von fundamentaler Bedeutung für die Anwendung in schmalbandigen OLEDs oder Diodenlasern ist, wird die Ursache dafür noch immer in der Fachliteratur diskutiert. So wurden eine Reihe verschiedener Mechanismen vorgeschlagen, die die beobachteten Phänomene erklären könnten: „Lasing“, verstärkte spontane Emission (ASE), Superstrahlung (SR) (engl. „Super-radiance“), Superfluoreszenz (SF)(engl. „Superfluorescence“) und Rekombination von Bi-Excitonen [135, 137–140].

Sowohl für Superstrahlung, als auch für Superfluoreszenz spielt die Kopplung eines Ensembles von Dipolen die entscheidende Rolle. Die Bildung eines kooperativen Dipolmoments führt zu intensiver, schmalbandiger und kurzlebiger Emission von kohärenter Strahlung [141, 142].

Die Ursache für Superstrahlung (auch *Dicke-Superstrahlung* nach [141]) ist die Kopplung der elektronischen Dipolmomente im Grundzustand, wie sie vor allem bei Aggregation der emittierenden Moleküle beobachtet wird. Als Folge müssten eine entsprechend schmale stationäre Absorptionsbande und eine vernachlässigbare Stokes'sche Verschiebung zwischen Absorption und Emission beobachtet werden. Beides ist bei Thiophenoligomeren in Lösung nicht der Fall. Zudem sprechen sowohl die im Experiment vergleichsweise geringe Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, als auch die gute Übereinstimmung der Experimente in der

Gasphase [52] mit denjenigen, die in Lösungsmitteln durchgeführt wurden [44, 48, 50, 54], gegen Aggregation und damit gegen Superstrahlung.

Bei der Superfluoreszenz hingegen, koppeln die Dipolmomente der emittierenden Moleküle erst dann aneinander, wenn einzelne Dipole zu strahlen beginnen, d. h. das gemeinsame Dipolmoment wird erst durch den Abstrahlungsprozess selbst gebildet [142]. Deshalb wird ein verzögerter Aufbau der Fluoreszenz vorausgesagt, der für konjugierte Polymere bei Raumtemperatur im Bereich von etwa 100 fs liegen sollte. Da in diesem Zeitbereich auch die Vibrationsrelaxation innerhalb der S_1 -Bande abläuft, und die Zeitauflösung unseres Lasers nur ca. 200 fs beträgt, kann diese Vorhersage der Theorie nicht an den Thiophenoligomeren untersucht werden. Im homogenen Proben, wie sie unsere Lösungen darstellen, in denen es keine räumlich getrennten Regionen für ASE und Superfluoreszenz gibt, steht Superfluoreszenz jedoch in Konkurrenz zur ASE, so dass eine Kombination von beiden Mechanismen, wie sie z. B. von Long et al. [135] im Falle von inhomogenen Filmen aus Poly(dioctylfluoren) vorgeschlagen wurde, ausgeschlossen werden kann.

Im Falle der Rekombination von zwei oder mehreren Excitonen kann die Bandenverschmälerung durch eine neue bei der Rekombination entstehende Spezies von schmalbandig emittierenden angeregten Molekülen erklärt werden. In diesem Bild wird allerdings eine Überlagerung von schmalbandiger Emission von kollektiven Excitonen mit der breitbandigen Emission von intramolekularen Excitonen vorhergesagt. Aufgrund der Tatsache, dass in allen bisherigen Experimenten bei hohen Anregungsintensitäten die breitbandige Emission fast vollständig unterdrückt wird, wurde dieser Erklärungsansatz aufgegeben.

Zumindest für die Klasse der konjugierten Polymere und bei niedrigeren Teilchenkonzentrationen, bei denen keine Aggregation zu erwarten ist, wird aufgrund ständig wachsender experimenteller Befunde, nunmehr ASE – je nach experimentellen Bedingungen auch in Kombination mit Lasertätigkeit (in Resonatoren) oder Wellenleitungseigenschaften (in entsprechend präparierten Dünnschichten) – bevorzugt zur Erklärung der Lebensdauerverkürzung herangezogen. Hierfür ist keine Wechselwirkung der strahlenden Dipole untereinander notwendig. Im vorliegenden Fall von 4T ist ein wichtiges Argument für die dominierende Rolle von ASE der oben beschriebene Befund, dass sich das Maximum der Fluoreszenz nicht verschiebt, wenn die Anregungsenergie variiert wird: das Spektrum der ASE entsteht – wie bei entsprechenden Lasern – im Zentrum der Fluoreszenzbande, d. h. im Bereich der höchsten Verstärkungsfaktoren.

In der neueren Literatur werden die Effekte der Banden-Einengung und der Lebensdauer-Verkürzung zwar für eine Vielzahl von Molekülen und Polymeren beschrieben und diskutiert. Wie eine umfangreiche Literaturrecherche ergab, wurden bislang jedoch offenbar keine quantitativen, numerischen Rechnungen für entsprechende Proben publiziert. Eine

erste Theorie zur Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer wurde bereits 1970 von Lessing, Lippert und Rapp [134] zur Beschreibung der Vorgänge in DODCI entwickelt und 1977 von Fleming et al. [143] überarbeitet und verbessert. Erst 1998 wurde eine bereits bei Lessing [134] angegebene Näherungslösung von Doan et al. für eine qualitative und nur näherungsweise korrekte Beschreibung der Vorgänge in einem PPV-Derivat genutzt [136]. Es wurde deshalb hier der Versuch unternommen, die von Fleming et al. [143] angegebenen nicht-linearen Differentialgleichungen auf 4T anzuwenden, und ohne weitere Vereinfachungen numerisch zu lösen, um den Einfluss der ASE bei 4T abschätzen zu können und um die Vermutung, dass es durch ASE zu einer Verkürzung der Zeitkonstante für die Fluoreszenz kommt, untermauern zu können.

Betrachtet man nur die beiden Banden von Grundzustand S_0 und erstem angeregten Zustand S_1 , so bevölkert der kurze Anregungsimpuls höhere Vibrationsniveaus innerhalb der S_1 -Bande, die während der Impulsdauer zum niedrigsten S_1 -Niveau relaxieren. Die Entvölkerung des S_1 -Niveaus erfolgt im Modell nur durch spontane und induzierte Emission. Nach dem Durchgang des Anregungsimpulses durch die Probe ist die Wahrscheinlichkeit für eine weitere Anregung der Grundzustandsmoleküle nur gering, weil die Spektren von Absorption und Emission nur in einem geringen Bereich überlappen. Die Situation entspricht einem Vier-Niveau-Laser ohne Spiegel.

Bezeichnet man die Besetzung des Grundzustands mit $N_0(t)$, und diejenige des ersten angeregten Singulett-Niveaus mit $N_1(t)$ so gilt:

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = \underbrace{B_{01} h\nu_{Anr.} Q(\nu_{Anr.}, t) (N - N_1(t))}_{Absorption} - \underbrace{\frac{A}{\Phi_F} N_1(t)}_{Spont. Emission} - \underbrace{\int_0^\infty B_{10}(\nu) h\nu q(\nu, t) d\nu}_{Induzierte Emission} N_1(t) \quad (4.16)$$

B_{01} ist der Einstein-Koeffizient für den Übergang $S_0 \rightarrow S_1$, der durch den (monochromatischen) Anregungslaser der Frequenz $\nu_{Anr.}$ und der Photonendichte $Q(\nu_{Anr.}, t)$ induziert wird. A ist der Einstein-Koeffizient für spontane Emission und Φ_F die Fluoreszenzquantenausbeute. $B_{10}(\nu)$ bezeichnet den Einstein-Koeffizienten für die induzierte Emission bei der Frequenz ν . Diese wird hervorgerufen durch die Photonendichte pro Einheitsfrequenz $q(\nu, t)$. N ist die Teilchendichte aller Thiophenmoleküle, so dass $N - N_1(t)$ gerade die Teilchendichte des Grundzustands $N_0(t)$ angibt.

In ähnlicher Weise erfolgt der Ansatz für die spektrale Photonendichte $q(\nu, t)$ im angeregten Volumen:

$$\frac{dq(\nu, t)}{dt} = \underbrace{-k q(\nu, t)}_{Verluste} + \underbrace{Ag(\nu) N_1(t)}_{Spontane Emission} + \underbrace{B_{10}(\nu) h\nu q(\nu, t) N_1(t)}_{Induzierte Emission} \quad (4.17)$$

Die Photonendichte pro Einheitsfrequenz $q(\nu, t)$ nimmt also durch Verluste, die durch den Verlustfaktor k beschrieben werden ab, während spontane und induzierte Emission zu ihrem Anwachsen beitragen. $g(\nu)$ bezeichnet die normalisierte Linienformfunktion ($\int g(\nu) d\nu = 1$) der Fluoreszenz. Diese wurde aus der stationären Fluoreszenz experimentell bestimmt.

Bereits bevor man die beiden Gleichungen 4.16 und 4.17 explizit löst, ergibt sich eine wichtige Schlussfolgerung: Die Gleichungen 4.16 und 4.17 bilden aufgrund der enthaltenen Produkte $q(\nu, t) \cdot N_1(t)$ (in den Termen der induzierten Emission), sowie des Integrals über die Fluoreszenzbande ein nicht-lineares System von Integro-Differentialgleichungen. Als Konsequenz werden die Dichte der Teilchen im angeregten Zustand N_1 , die als ESA im ΔA -Spektrum nachgewiesen wird, und die Photonendichte $q(\nu, t)$, die proportional zur registrierten Fluoreszenz ist, nicht notwendigerweise dasselbe Zeitverhalten zeigen.

Für eine numerische Lösung werden die folgenden Umformungen vorgenommen:

Den Einstein-Koeffizienten für die Absorption B_{01} gewinnt man aus dem experimentell bestimmten Extinktionskoeffizienten $\epsilon(\nu_{Anr.})$:

$$B_{01} = 0.2303 \epsilon(\nu_{Anr.}) c' / (h \nu_{Anr.} N_A) \quad (4.18)$$

N_A und c' bezeichnen die Avogadro'sche Konstante und die Lichtgeschwindigkeit im Medium.

Für die Einstein-Koeffizienten für induzierte und spontane Emission gilt:

$$B_{10}(\nu) = A c'^3 g(\nu) / (8 \pi h \nu^3), \quad \text{mit} \quad A = \Phi_F / \tau_F. \quad (4.19)$$

Φ_F und τ_F bezeichnen die Fluoreszenzquantenausbeute und die Fluoreszenzlebensdauer. Schließlich wird für die Photonendichte des Anregungsimpulses ein Gauß-Impuls mit der Halbwertsbreite τ_L und der Photonenzahl P_T , die auf eine Fläche a trifft, angesetzt:

$$Q(\nu_{Anr.}, t) = \frac{P_T}{\sqrt{\pi} \tau_L a c'} \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_L^2}\right) \quad (4.20)$$

Die letzte unbekannte Größe ist nun noch die Verlustrate k , die in der Form

$$k = \frac{c'}{\langle d \rangle} \quad (4.21)$$

ausgedrückt werden kann. $\langle d \rangle$ entspricht dem mittleren Weg, den ein Photon im *angeregten Volumen* in Richtung des Detektors zurücklegt. Geht man als Näherung davon aus, dass im Experiment ein zylinderförmiges Volumen in der Probenküvette der Länge l angeregt wird, und dass die Beobachtungsrichtung parallel zur Zylinderachse liegt, so kann in guter Näherung $\langle d \rangle = l/2$ verwendet werden. Gleichzeitig wird hiermit die

Richtungsabhängigkeit der Strahlung, die in das Modell bislang nicht eingeht, zumindest näherungsweise berücksichtigt.

Durch die vorgenommenen Umformungen sind alle in den Gleichungen 4.16 bis 4.21 vorkommenden Größen bekannt. Die Gleichung 4.16 wird nun so modifiziert, dass das Gleichungssystem mit herkömmlichen Methoden (Runge-Kutta) auf einem Personal-Computer in vertretbarer Rechenzeit gelöst werden kann. Hierzu nähert man die unter dem Integral in Gl. 4.16 stehende Linienformfunktion der Fluoreszenzbande $g(\nu)$ durch eine Stufenfunktion mit m Stufen der Breite $\Delta\nu_j$. Auf diese Weise transformiert man die beiden Gleichungen in ein System von $m + 1$ Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1(t)}{dt} = & B_{01} h\nu_{Anr.} Q(\nu_{Anr.}, t) [N - N_1(t)] - \frac{A}{\Phi_F} N_1(t) \\ & - \sum_{j=1}^m \left[A c'^3 g_j Q_j(t) / (8\pi \nu_j^2) \right] N_1(t) \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{dQ_j(t)}{dt} = & -k Q_j(t) + A g_j(\nu) \Delta\nu_j N_1(t) \\ & \left[A c'^3 g_j Q_j(t) / (8\pi \nu_j^2) \right] N_1(t); \quad j = 1, 2, \dots, m, \end{aligned} \quad (4.23)$$

$Q_j(t)$ ist definiert als die Photonendichte im Frequenzintervall j :

$$Q_j(t) = \int_{\nu_j - \Delta\nu_j/2}^{\nu_j + \Delta\nu_j/2} q(\nu, t) d\nu. \quad (4.24)$$

Dies bedeutet, dass der Zeitverlauf für die spektrale Photonendichte $Q_j(t)$ vom betrachteten Frequenzintervall j abhängt. Der Zeitverlauf für die totale Photonendichte ergibt sich folglich aus der Summe über alle m Frequenzintervalle.

Für die m Gewichtungsfaktoren g_j gilt jeweils:

$$g_j = \frac{1}{\Delta\nu_j} \int_{\nu_j - \Delta\nu_j/2}^{\nu_j + \Delta\nu_j/2} g(\nu) d\nu; \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (4.25)$$

Für die numerische Lösung von Gl. 4.23 wird das Fluoreszenzspektrum in 20 Bereiche gleicher Breite ($m = 20$) aufgeteilt. Hierdurch wird einerseits eine hinreichend hohe Genauigkeit erzielt, andererseits ist das System aus nunmehr 21 Differentialgleichungen auch auf einem Personal-Computer noch in vertretbarer Rechenzeit lösbar. Dafür wurden außer dem Fluoreszenzspektrum von 4T noch folgende, für 4T und die Anregungsbedingungen spezifische Werte verwendet: $\tau_L = 200$ fs, $\nu_{Anr.} = 7,5 \cdot 10^{-14}$ Hz ($\lambda_{Anr.} = 400$ nm), $a = \pi \cdot (0,025 \text{ cm})^2$, $N_0 = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $l = 1,00$ mm, $\epsilon(\nu_{Anr.}) = 3,15 \cdot 10^4 \text{ l M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\tau_F = 550$ ps, $\Phi_F = 0,28$.

Das Modell enthält nun keine freien Parameter mehr. Als einzige Näherung ist das Integral in Gl. 4.16 durch eine Summe ersetzt worden (Gl. 4.23). Dennoch kann die dargelegte Theorie in der vorliegenden Form aus folgenden Gründen nur als Näherung betrachtet werden:

- Die Winkelabhängigkeit der Strahlung wird nicht explizit berücksichtigt; sie ist aber indirekt in dem Ansatz für den Verlustfaktor k in Gl. 4.21 enthalten.
- Im der Praxis kann es durch Reflexionen an den Grenzflächen der Probe und/oder den Küvettenwänden zur Rückkopplung des emittierten Lichts und zur Verstärkung der induzierten Emission kommen; dies wird nicht berücksichtigt, da die Reflexionsgrade dieser Grenzflächen gering sind ($< \text{ca.} 4\%$). Für das Entstehen der ASE, könnte diese Rückkopplung jedoch wichtig sein.
- Orientierungsrelaxation der Moleküle ist nicht enthalten; ihr Einfluss wurde allerdings durch die Messung unter dem „magischen Winkel“ weitgehend eliminiert.
- Schließlich enthält das Modell, das ursprünglich entwickelt wurde, um die Lebensdauerverkürzung in DODCI zu beschreiben [131], nur zwei Singulett-Banden und keine Triplett-Niveaus. Deshalb tritt in der Theorie keine TTA auf.

Insbesondere der letztgenannte Punkt, d. h. der Einfluss der Triplettbildung, kann im Experiment an 4T allerdings nicht vernachlässigt werden – er führt dazu, dass sich aus der anfänglich dominierenden Fluoreszenz mit zunehmender Zeitverzögerung eine Absorption entwickelt. Im Fluoreszenzmaximum bei 480 nm wird bei den längsten Verzögerungszeiten ein ΔA -Wert erreicht, der immerhin 9% des Fluoreszenzmaximums entspricht. Es wird deshalb von den normierten Werten von $Q(t)$, die proportional zu der registrierten Fluoreszenz ΔA_F sind, noch der Anteil der Triplettbildung (9%) subtrahiert:

$$\Delta A_{F, \text{norm.}} = Q(t)_{\text{norm.}} - 0.09 \left(1 - \exp^{-\frac{t^2}{\tau_{TTA}^2}} \right). \quad (4.26)$$

Für die Zeitkonstante der Triplettbildung τ_{TTA} wird in Übereinstimmung mit dem Modell, nach dem die Triplettbildung simultan zum Abbau der S_1 -Besetzung erfolgen soll, die Fluoreszenzlebensdauer $\tau_F = 500$ ps verwendet.

Das Ergebnis für die Kinetik der Fluoreszenz einschließlich der nach Gl. 4.26 überlagerten TTA ist in Abb. 4.45 gezeigt. Wie der für eine Photonenzahl von $3,0 \cdot 10^{13}$ Photonen, bzw. eine Anregungsenergie von 15 μJ gerechnete Verlauf zeigt, vermag das Modell die Messdaten gut wiederzugeben. Bei Verzögerungszeiten kleiner als 200 ps treten allerdings geringe Abweichungen zutage, die auf die im Modell nicht enthaltenen Effekte wie Rückkopplung und die starke Richtungsabhängigkeit der ASE zurückgeführt werden.

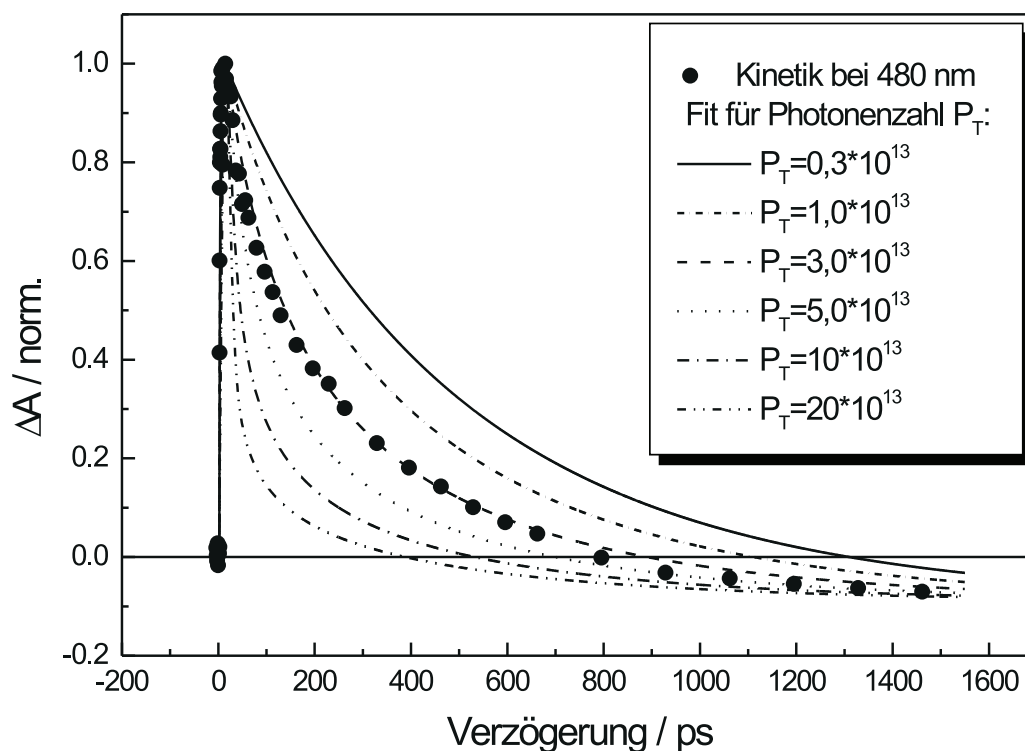


Abbildung 4.45: Kinetik für 4T im Fluoreszenzmaximum bei $\lambda = 400$ nm, sowie numerisch berechnete Zeitverläufe für verschiedene Photonenzahlen des Anregungsimpulses (Gleichungssystem 4.23). Die Photonenzahlen entsprechen Impulsenergien von $1,5 \mu\text{J}$, $5,0 \mu\text{J}$, $15 \mu\text{J}$, $25 \mu\text{J}$, $50 \mu\text{J}$ und $100 \mu\text{J}$ ($\lambda_{Anr.} = 400$ nm).

Die Lösung für die Besetzungszahldichte $N_1(t)$ des fluoreszierenden Niveaus S_1 , die direkt proportional zur Intensität der ESA ist, ist zusammen mit der entsprechenden Kinetik bei $\lambda = 700$ nm normiert in Abb. 4.46 dargestellt. Im Falle der ESA sind die gerechneten Kurven für die Photonenzahlen von $1,0 \cdot 10^{13}$ ($5 \mu\text{J}$) und $3,0 \cdot 10^{13}$ ($15 \mu\text{J}$) einander so ähnlich, dass es nicht möglich ist zu entscheiden, welche die Daten besser wiedergibt; Kurven für geringere Photonenzahlen weichen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von den Werten bei $1,0 \cdot 10^{13}$ ab.

Berücksichtigt man die Messgenauigkeit der gewonnenen Kinetiken und den Geltungsbereich des Differentialgleichungssystems (Gl. 4.23 auf Seite 91), so kann festgestellt werden, dass mit dieser Theorie, die lediglich Absorption sowie spontane und induzierte Emission berücksichtigt, die Messergebnisse gut simuliert werden können. Für die Interpretation der Lebensdauerverkürzung in 4T werden folglich keine der diskutierten, oben erwähnten Mechanismen wie Superstrahlung, Superfluoreszenz oder Rekombination von Excitonen benötigt: Die entscheidende Rolle für die scheinbar verkürzte Fluoreszenzlebensdauer in 4T bei höheren Anregungsintensitäten spielt die verstärkte spontane Emission ASE.

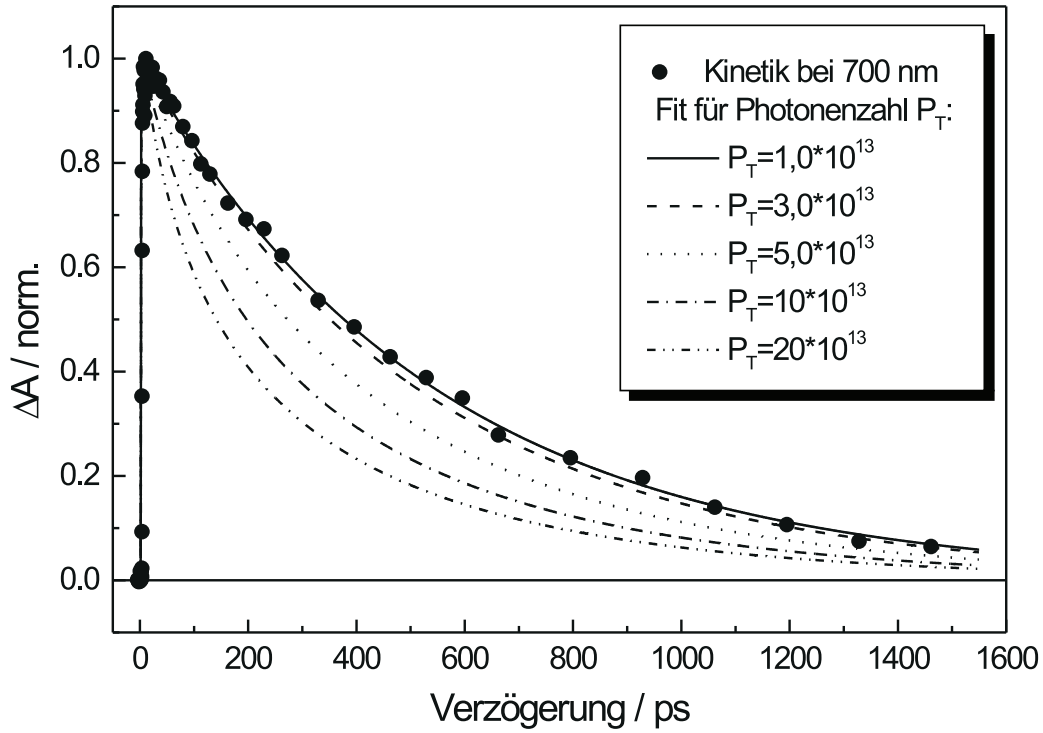


Abbildung 4.46: Kinetik für 4T im Maximum der ESA bei $\lambda = 700$ nm, sowie numerisch berechnete Zeitverläufe für verschiedene Photonenzahlen des Anregungsimpulses (Gleichungssystem 4.23). Die Photonenzahlen entsprechen Impulsenergien von $5,0 \mu\text{J}$, $15 \mu\text{J}$, $25 \mu\text{J}$, $50 \mu\text{J}$ und $100 \mu\text{J}$ ($\lambda_{\text{Anr.}} = 400$ nm). Bei geringeren Impulsenergien unterscheiden sich die Ergebnisse nicht von der Kurve für $5,0 \mu\text{J}$.

Um die scheinbare Diskrepanz zwischen den Zeiten für den Zerfall der Fluoreszenz und der ESA näher zu beleuchten, wurden auch für höhere Anregungsenergien ($50 \mu\text{J}$ und $100 \mu\text{J}$), die in unserem Experiment nicht mehr zugänglich sind, die von der Theorie vorhergesagten Zeitverläufe berechnet. Sie sind ebenfalls in den Abbildungen 4.45 und 4.46 eingezeichnet. Es setzt sich die Entwicklung fort, die schon bei den Messdaten beobachtet wurde: Die Zeitkonstanten für die ESA und die Fluoreszenz sind nicht identisch, wie es erwartet wird, wenn ausschließlich spontane Emission auftreten würde. Stattdessen wird die Zerfallszeit der beobachteten Fluoreszenz ($\propto q(t)$) deutlich stärker verkürzt, als es für die N_1 -Besetzung $N_1(t)$, die im Experiment durch die ESA nachgewiesen wird, der Fall ist. Ursache hierfür ist der nicht-lineare Charakter des aus den Gleichungen 4.16 und 4.17 bestehenden Integro-Differentialgleichungssystems, und die bei ASE bevorzugte Abstrahlungsrichtung parallel zum Anregungslaser bzw. parallel zum Testlaser, wenn dieser beim Durchgang durch die Probe noch genügend angeregte Teilchen vorfindet. Beide Laser treffen unter einem geringen Winkel auf die Probe und nur der Testlaser trifft den Eingangsspalt des Spektrographen; jedoch kann vor allem im Fall sehr intensiver Fluoreszenz oder ASE, wie er hier beobachtet wird, auch nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil der in Richtung

des Anregungslasers emittierten Strahlung ebenfalls mit dem Detektor-System registriert wird.

Bei moderaten Photonenzahlen tritt zunächst eine Verkürzung der Zeitkonstanten der Fluoreszenz auf; erst bei höheren Anregungsintensitäten macht sich der Einfluss der ASE auch im Bereich der ESA bemerkbar, bevor eine signifikante Bandeneinengung auftritt. Diese Bandeneinengung zeigt sich bei 4T erst für die höchste Anregungsenergie von $26 \mu\text{J}$. Im Gegensatz dazu wird die Verkürzung der experimentell bestimmten Fluoreszenzlebensdauer im Vergleich zur S_1 -Lebensdauer bei allen Anregungsintensitäten ($5 \mu\text{J}$ bis $26 \mu\text{J}$) beobachtet.

Das entwickelte Modell erlaubt durch die wellenlängenabhängige Photendichte $q(\nu, t)$ auch, die Kinetiken der Fluoreszenz bei unterschiedlichen Testwellenlängen zu simulieren. Beispiele bei $\lambda_{Test} = 450 \text{ nm}$, $\lambda_{Test} = 470 \text{ nm}$ und $\lambda_{Test} = 530 \text{ nm}$ sind in Abb. 4.47 dargestellt. Der Aufbau der TTA wurde gemäß Gl. 4.26 berücksichtigt, wobei die Amplitude der TTA aus den Spektren bei langen Verzögerungszeiten entnommen wurde. Trotz geringer Abweichungen wird bei $\lambda_{Test} = 470 \text{ nm}$ die kürzeste Zeitkonstante mit $(320 \pm 35) \text{ ps}$ registriert. Für $\lambda_{Test} = 450 \text{ nm}$ und $\lambda_{Test} = 530 \text{ nm}$ erhält man jeweils $\tau = (440 \pm 50) \text{ ps}$, d. h. je höher die Intensität (vgl. Abb. 4.44), desto kürzer ist der Abfall der Fluoreszenz, wie man es im Fall von ASE erwartet. Die im Abschnitt 4.4.2.1 besprochenen Messungen im Bleaching-

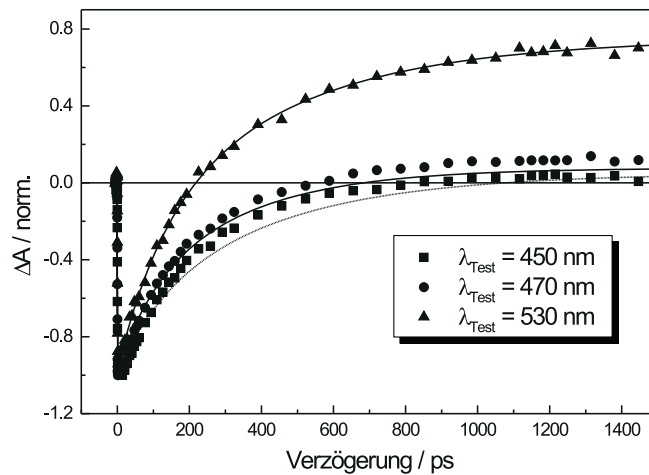


Abbildung 4.47: Kinetiken der Fluoreszenz von 4T bei unterschiedlichen Testwellenlängen. Die durchgezogenen Kurven ergeben sich aus der Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. 4.24).

bereich von 4T können nun gedeutet werden: Auch dort führt die ASE offensichtlich zur Verkürzung der gemessenen Zeitkonstanten. Da zum Zeitpunkt dieser Experimente, die Anregungsenergie des Lasers noch niedriger lag, als bei den spektral aufgelösten Messungen, wurde der Anregungslaser dort stärker fokussiert (ca. $0,2 \text{ mm}$ Durchmesser), um messbare Absorbanzänderungen zu erreichen. Deshalb wird auch bei den geringen Anregungsenergien von nur $0,6 \mu\text{J}$ die Auswirkung der ASE als Verkürzung der Zeitkonstanten sichtbar.

Ebenso wird verständlich, weshalb die Kinetiken des Ausbleichverhaltens bei paralleler bzw. senkrechter Polarisierung des Teststrahl im Vergleich zum Anregungsstrahl nicht mit der Theorie der Orientierungsrelaxation angepasst werden konnten: Die Verkürzung der gemessenen Zerfallszeiten aufgrund des Beitrages der ASE ist der Orientierungsrelaxation überlagert, und verfälscht die Messung der Rotationsanisotropie.

Für weitere Untersuchungen an bzw. Anwendungen von 4T lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

Bei allen Anregungsintensitäten beeinflusst die Ausbildung von ASE die gemessenen Zeitkonstanten im Fluoreszenzbereich stark. Für Pump-Probe-Messungen sind (zumal bei Repetitionsraten im Hz-Bereich) jedoch ausreichend hohe Dichten angeregter Moleküle notwendig, so dass es kaum möglich sein wird, die Anregungsintensität noch weiter zu verringern. Will man die Lebensdauer der Fluoreszenz von 4T zuverlässig und ohne Anwendung der dargestellten aufwendigen Theorie messen, sollte man deshalb niedrige Anregungsintensitäten und empfindlichere Methoden wie z.B. Einzelphotonen-Zählung (Single Photon Counting: SPC) verwenden, falls deren Zeitauflösung (etwa 100 ps für SPC) ausreichend ist, um die Lebensdauern zu bestimmen.

Im vorliegenden Fall war die Fluoreszenzlebensdauer bereits aus derartigen Untersuchungen bekannt. Es konnte mit den spektral- und zeitaufgelösten Messungen nachgewiesen werden, dass bei 4T *keine schnelle Triplettbildung*, d.h. kein ultraschnelles ISC wie bei 2T und 3T, auftritt. Die Verkürzung der gemessenen Zeitkonstante im Bereich der Fluoreszenz kann gut mit der Auswirkung der ASE erklärt werden. Weitere Effekte wie Superfluoreszenz, Superstrahlung oder Excitonen, gegen die auch anderen Argumente sprechen (s.S. 86 ff), werden nicht zur Modellierung benötigt.

Der große Einfluss der ASE könnte in der Anwendung genutzt werden, um schmalbandig emittierende OLEDs zu bauen, oder um Verluste in solchen Bauelementen zu kompensieren, in denen z.B. die Fluoreszenz durch Verunreinigungen „gequencht“ wird [135, 136].

Wendet man die dargelegte Theorie und die entwickelten Programme zur Lösung des Differentialgleichungssystems, auf die Daten von 3T an, kann damit gleichzeitig belegt werden, dass die in 3T registrierten kurzen Zeitkonstanten von weniger als 2 ps *nicht* auf ASE zurückgeführt werden können. Es zeigt sich, dass hierzu ein höherer Extinktions-Koeffizient von 3T und deutlich höhere Anregungsintensitäten, als sie für die Experimente an 3T verwendet wurden, notwendig wären. Selbst falls der Extinktions-Koeffizient ähnlich hoch wie bei 4T wäre, und die gleichen Anregungsbedingungen verwendet würden, kann keine Verkürzung der gemessenen Zeitkonstanten von 165 ps (Fluoreszenzlebensdauer τ_F) auf 1,8 ps aufgrund der ASE erreicht werden; auch in 4T kommt es aufgrund der ASE nur zu einer Verkürzung von $\tau_F = 500$ ps auf etwa 300 ps.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das transiente Verhalten der Oligothiophene Thiophen (1T), Bithiophen (2T), Terthiophen (3T) und Quaterthiophen (4T) mittels zeitauflösender Pump-Probe-Spektroskopie im Femto- und Pikosekundenzeitbereich untersucht. Besondere Aufmerksamkeit wurde auf die Ursachen der effektiven Triplett-Bildung und deren Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge und der Anregungsintensität gelegt.

Um die Anregungs- und Teststrahlung, die für die geplanten Pump-Probe-Experimente benötigt wurden, bereitzustellen, wurde ein Titan-Saphir-Lasersystem mit einer Zeitauflösung von 150 fs aufgebaut. Es besteht aus einem fs-Oszillator, einem regenerativen Verstärker, sowie den notwendigen Aufbauten zur Impuls-Streckung und Impuls-Komprimierung (*Chirped Pulse Amplification*). Die erreichten Parameter betragen:

Impulsdauer	: 150 fs
Energie / Impuls	: >600 μ J
Wellenlängenbereich	: 750 nm - 850 nm
Strahlprofil	: Gauß-förmig (>95%)

Aufgrund der realisierten Parameter ist dieses System sehr gut für die zeitauflösende Spektroskopie an den Oligothiophenen geeignet. Für die Anregung der Proben stehen die Grundwelle oder die zweite Harmonische des Lasers im Wellenlängenbereich 750 nm - 850 nm bzw. 375 nm - 425 nm zur Verfügung. Für Pump-Probe-Experimente wurden zwei unterschiedliche computergesteuerte und weitgehend automatisierte Messplätze aufgebaut. Es ist damit möglich transiente Absorbanzänderungen entweder mit Dioden bei einer festen Wellenlänge, oder mit einer Kombination aus einem Spektrographen und einer CCD-Kamera simultan über einen bis zu 400 nm breiten Spektralbereich des sichtbaren Spektrums zu detektieren. Zum Nachweis der transienten Absorptionsänderungen bei un-

terschiedlichen Wellenlängen wurde ein Weißlicht-Superkontinuum erzeugt.

Die Oligothiophene Terthiophen (3T) und Quaterthiophen (4T) konnten mit der zweiten Harmonischen des Lasers über einen Einphotonen-Prozess angeregt werden. Dagegen wurde aufgrund der Lage der Absorptionen im UV-Bereich die Anregung von Thiophen (1T) und Bithiophen (2T) mittels Zweiphotonen-Absorption realisiert.

In reinem Thiophen konnte bei den Untersuchungen mit einer festen Wellenlänge ($\lambda = 400$ nm) beobachtet werden, dass es zusätzlich zur Zweiphotonen-Anregung mit zwei Photonen aus dem Anregungsimpuls während der Überlagerung von Anregungs- und Testimpuls zur Zweiphotonen-Absorption von je einem Photon aus jedem der beiden Einzelimpulse kommt. Anschließend zeigt sich eine Fluoreszenz, die mit einer Zeitkonstanten von (21 ± 11) ps zerfällt. Sie wird als Fluoreszenz von Excimeren, die bei der Anregung mit dem intensiven Laserimpuls gebildet werden, interpretiert. Die spektral aufgelösten Messungen bestätigen die Interpretation der Zweiphotonen-Absorption aus Anregungs- und Testimpuls (Auto-/Kreuzkorrelation), die bis zu $\lambda_{Test} = 460$ nm beobachtet wurde. Weitere transiente Absorptionen konnten im Bereich von 460 nm bis 1100 nm trotz intensiver Suche nicht nachgewiesen werden.

Auch für Bithiophen in Ethanol erhält man während der Überlagerung von Anregungs- und Testimpuls eine Absorptionsänderung, die auf die Autokorrelation zwischen beiden Impulsen zurückzuführen ist. Die leichte Handhabbarkeit und der geringe Preis von 2T legen eine Anwendung als alternative Methode zur Impulsdauermessung im UV-Bereich ($\lambda < 400$ nm) nahe; hier stößt der Einsatz von üblichen NLO-Kristallen an Grenzen (geringe Transmission für $\lambda < 200$ nm).

Bei längeren Verzögerungszeiten wechselt die Absorbanzänderung in Abhängigkeit von der Anregungsintensität ihr Vorzeichen. Als Erklärung dafür bietet sich eine intensitätsabhängige Zunahme der Triplett-Bildung an, die im untersuchten Wellenlängenbereich die Fluoreszenz überlagert. Deshalb wird bei hohen Anregungsintensitäten statt der Fluoreszenz eine Triplett-Triplett-Absorption beobachtet, die im Experimentzeitraum nicht wieder zerfällt. Die Anregung von 2T-Molekülen kann unter den experimentellen Bedingungen der Zweiphotonen-Absorption zu energetisch sehr hoch angeregten Singulett-Niveaus bzw. Radikal-Kationen führen. Auf diese Weise werden zusätzliche Wege für die schnelle Triplettbildung über Intersystem Crossing ($S_n \rightarrow T_n$) oder schnelle Rekombination eröffnet. Die spektral- und zeitaufgelösten Messungen bestätigen die Radikal-Bildung: Neben den bekannten Absorptionen der Excited State Absorption (ESA) und der Triplett-Triplett-Absorption (TTA) wurde erstmals eine bislang in zeitaufgelösten Messungen noch nicht beobachtete zusätzliche Absorption gefunden. Diese konnte einer bislang nur aus stationären spektroskopischen Untersuchungen bekannten Radikal-Kationen-Absorption zuge-

ordnet werden. Ihr Zerfall folgt einer biexponentiellen Funktion. Die beiden Zeitkonstanten von $\tau_1 = 1,67$ ps und $\tau_2 = 110$ ps sprechen dafür, dass ein Teil der Moleküle fast sofort ($\tau_1 = 1,62$ ps) rekombiniert („Geminate Recombination“), während die übrigen Moleküle erst nach $\tau_1 = 110$ ps der Rekombination unterliegen.

Bei Terthiophen wurde bei Untersuchungen mit gleicher Wellenlänge von Anregungs- und Testimpuls im Bleachingbereich ($\lambda = 375$ nm bis 400 nm) bereits aus dem Abfall des Ausbleichens auf einer Skala von nur 1,8 ps auf einen entsprechend schnellen Aufbau der TTA bei derselben Wellenlänge geschlossen. Es wurde ein Ratengleichungssystem entwickelt, dessen Lösung die Messwerte gut wiederzugeben vermag. Erstmals wurde ein ultraschnelles Intersystem Crossing für konjugierte Polymere auf einer Zeitskala von weniger als 1,8 ps nachgewiesen. Die Berücksichtigung der Orientierungsrelaxation der Moleküle im Lösungsmittel ermöglichte eine konsistente Interpretation aller Kinetiken auch bei unterschiedlichen Wellenlängen und ergab Zeitkonstanten für die Lebensdauer des S_1 -Zustands von (154 ± 50) ps und für die Orientierungsrelaxation in Dioxan von (29 ± 10) ps.

Eine Bestätigung für das ultraschnelle ISC konnte aus den spektral aufgelösten Messungen gewonnen werden. Aus den Ergebnissen im Bleachingbereich wurde ein Energieniveauschema entwickelt, das den verzögerten Aufbau der ESA und der Fluoreszenz über einen Zwischenzustand (IS) und den Aufbau der TTA durch schnelles Intersystem Crossing vorhergesagte. Diese Prozesse konnten bei Anregungswellenlängen unterhalb von 380 nm nachgewiesen werden. Die Durchstimmung des Lasersystems von 370 nm - 415 nm ermöglichte die Detektion des Verhältnisses $\frac{\Delta A_{ESA,max}}{\Delta A_{TTA,max}}$ der maximalen Absorbanzänderungen der ESA und TTA. Dadurch konnte die spektrale Lage des postulierten Zwischenzustands bei 381 nm lokalisiert werden; Dies entspricht einer Energie von 3,26 eV. Untersuchungen der Intensitätsabhängigkeiten von ESA und TTA konnten in diesen Gesamtzusammenhang eingeordnet werden. Es zeigte sich, dass bei Photonenenergien, die nicht ausreichen, um den Zwischenzustand bei 3,26 eV zu bevölkern, bei geringen Anregungsintensitäten kein schnelles ISC auftritt. Dennoch kann bei hohen Anregungsintensitäten schnelle Triplettbildung beobachtet werden. Bei hoher Anregungsintensität reicht die Intensität aus, um eine Stufen-Absorption zu ermöglichen. Hierdurch wird nicht nur die Besetzung des Zwischenzustands wahrscheinlicher, auch ISC-Prozesse zwischen hoch angeregten Niveaus ($S_n \rightarrow T_n$) werden möglich.

Mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen [119], konnte eine plausible und wahrscheinliche Erklärung für die Natur des Zwischenzustands gegeben werden: Demnach benötigt die Relaxation des im Grundzustand „verdrillten“ 3T-Moleküls, in welchem die in sich planaren Thiophenringe gegeneinander einen Winkel von etwa 30° bilden, hin zu einem weitgehend planaren Molekül im angeregten Zustand einige Pikosekunden. Es kommt

folglich zu einer Überlagerung von Schwingungs- und Torsionsrelaxation. Während der Planarisierung, besteht für etwa 2 ps die Gelegenheit für schnelles Intersystem Crossing zu dem T_2 -Zustand, der fast bei gleicher Energie liegt. Dies erklärt die sehr schnelle und höchst effektive Triplett-Bildung bei Terthiophen.

Quaterthiophen zeigt keinerlei Hinweise auf eine außergewöhnlich schnelle Triplett-Bildung. Im Vergleich zu Terthiophen werden hier sogar höhere Vibrationsniveaus innerhalb der S_1 -Bande angeregt, und auch hier wird eine zur Planarisierung führende Torsionsrelaxation erwartet. Dennoch kommt es offenbar nicht zu ultraschnellem Intersystem Crossing. Da bei Quaterthiophen keine energetisch ähnlich dicht benachbarten elektronischen Triplett-Niveaus wie bei Bithiophen und Terthiophen existieren, liegt es nahe, als entscheidendes Kriterium für eine effektive Triplettbildung bei den Thiophenoligomeren einen geringen Energieabstand S_1 - T_2 anzusehen.

Bei der Untersuchung von Quaterthiophen zeigte sich eine auffällige und unerwartete Verkürzung der Zeitkonstanten für den Zerfall von Fluoreszenz und ESA, sowie den Aufbau der TTA im Vergleich zu der bekannten Fluoreszenzlebensdauer des S_1 -Zustands von 500 ps. Besonders deutlich ist die Verkürzung der Zeitkonstanten für die Fluoreszenz ($\tau \approx 300$ ps). In diesem Spektralbereich wird bei allen verwendeten Anregungsintensitäten eine Zeitverkürzung beobachtet; sie ist umso größer, je höher die Intensität gewählt wurde. Erst bei sehr hohen Intensitäten sind entsprechende Verkürzungen der Zeitkonstanten auch für die ESA und die TTA messbar. Bei der höchsten im Experiment zugänglichen Anregungsintensität werden Auswirkungen auf die Spektralform der transienten Absorptionen sichtbar: Die Linienbreite der Fluoreszenz nimmt von rund 70 nm bei geringer Anregungsintensität auf etwa 30 nm ab. Dieses „Line-Narrowing“ führte zur Erklärung aller beschriebenen Effekte durch die Anwesenheit von verstärkter spontaner Emission (ASE) der angeregten Quaterthiophen-Moleküle. Mit Hilfe eines Modells nicht-linearer Integro-Differentialgleichungen, das Absorption, spontane und induzierte Emission berücksichtigt, wurden die Besetzungszahldichten des fluoreszierenden Zustands S_1 und die spektrale Photonendichte $q(\nu, t)$ innerhalb des angeregten Probenvolumens numerisch berechnet. Es konnte gezeigt werden, dass es bei Quaterthiophen hinreichend ist, ausschließlich die stimulierte Emission zu berücksichtigen, um eine widerspruchsfreie Erklärung der scheinbaren Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer geben zu können. Alternativ diskutierte Prozesse wie Superstrahlung und Superfluoreszenz werden hierzu nicht benötigt.

Vergleicht man die Ergebnisse für die einzelnen Thiophenoligomere, so ergibt sich für die Triplettbildung das folgende Bild:

Bei Monothiophen konnte nach Zweiphotonen-Anregung keine Triplettabsorption gefunden werden, so dass hier eine weitergehende Aussage nicht möglich ist. Jedoch konnten auch

andere Forschungsgruppen keine TTA bei Thiophen nachweisen [48]. Es scheint daher, dass die Triplettquantenausbeute entweder nur sehr gering ist, oder dass die energetische Lage und die Symmetrie höherer Triplett-niveaus verhindern, dass eine ausgeprägte TTA im Spektralbereich von 400 nm bis 1100 nm auftritt. Da Thiophen sich auch in anderer Hinsicht von seinen Oligomeren unterscheidet (z.B. kein bzw. kein ausgeprägtes π -Elektronensystem und stärker aromatischer Charakter), verwundert dies nicht.

Bithiophen zeigt eine starke Triplett-Triplett-Absorption, die jedoch offenbar so schnell gebildet wird, dass der Bildungsprozess mit der Zeitauflösung unseres Laserspektrometers von 150 fs nicht verfolgt werden kann. Selbst noch kürzere Laserimpulse bieten keinen Ausweg, da den Kinetiken weitere Prozesse wie ESA und Fluoreszenz sowie die Autokorrelationspeaks überlagert sind. Auch die in dieser Arbeit erstmals zeitaufgelöst beobachtete Radikalabsorption überlagert die Kinetik der TTA-Bildung.

Die Triplettbildung nach Anregung von Terthiophen lässt sich sehr gut spektral- und zeitaufgelöst verfolgen. Aufgrund der Torsionsrelaxation und des energetisch sehr dicht benachbarten T_2 -Niveaus, läuft das ISC nicht nur sehr schnell, sondern auch sehr effektiv ab. Deshalb konnten die Auswirkungen auf ESA und Fluoreszenz, sowie die Abhängigkeit des ISC von der Anregungswellenlänge und der Anregungsintensität in allen Spektralbereichen sehr gut beobachtet werden. Als Folge davon konnte erstmals ein ultraschnelles Intersystem Crossing in konjugierten Polymeren nachgewiesen werden.

Die schnelle Triplettbildung ($\tau = 1,8$ ps) und die sehr hohe Triplettausbeute ($\Phi_T = 0,95$) bei Terthiophen und besonders bei Bithiophen ($\tau < 1$ ps, $\Phi_T = 0,99$) kann durch den dominierenden Einfluss der geringen Energiedifferenzen zwischen den Zuständen S_1 und T_2 erklärt werden. Hierdurch wird die Wahrscheinlichkeit für Intersystem Crossing erhöht und die Wirkung der Schwefelatome auf die Spin-Bahn-Kopplung verstärkt. Dies wird durch die Ergebnisse der Untersuchungen an Quaterthiophen belegt. Es konnte unter ähnlichen Anregungsbedingungen wie bei Terthiophen keine schnelle Triplettbildung nachgewiesen werden. Dies liegt daran, dass der Energieabstand S_1-T_2 ($\Delta E = 0,44$ eV) noch größer als bei Terthiophen ($\Delta E = 0,3$ eV) ist. Aufgrund dieser höheren Energiedifferenz wird das Auftreten von Intersystem Crossing unwahrscheinlicher, obwohl sich die von den Schwefelatomen vermittelte Spin-Bahn-Kopplung in beiden Molekülen nur wenig unterscheiden sollte.

Literaturverzeichnis

- [1] Publius Vergilius Maro, 90-19 v. Chr. Georgica II. „*Glücklich ist, wem es gelang, die Gesetze der Welt zu erkennen*“.
- [2] H.-K. Lee, K. Doi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, T. Fujisawa, M. Aizawa, B. Lee. *Polymer* **41**(5), 1757–1763 (2000).
- [3] Hyoungh-Kwan Lee, Akihiko Kanazawa, Takeshi Shiono, Tomiki Ikeda, Toru Fujisawa, Masao Aizawa, and Bong Lee. *J. Appl. Phys.* **86**(11), 5927–5934 (1999).
- [4] Y. Huang, Z. Sun, L. Ding, Z. Wang. *Appl. Phys. B* **68**(2), 217–220 (1999).
- [5] S. A. Van den Berg, R. H. van Schoonderwoerd den Bezemer, H. F. M. Schoo, G. W. t’Hooft, and E. R. Eliel. *Opt. Lett.* **24**(24), 1847–1849 (1999).
- [6] A. Costela, F. Florido, I. Garcia-Moreno, R. Duchowicz, F. Amat-Guerri, J. M. Figuera, R. Sastre. *Appl. Phys. B* **60**, 383–389 (1995).
- [7] Roberto Sastre, Angel Costela. *Advanced Materials* **7**(2), 198–202 (1995).
- [8] N. Serdar Sarciftci, editor. *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model*. World Scientific Publishing Company, (1998).
- [9] Jan Kalinowski. *Science* **32**, 179–250 (1999).
- [10] Kwang Sun Ryu, Kwang Man Kim, Seong-Gu Kang, Gye Joong Lee, Jinsoo Joo, Soon Ho Chang. *Synth. Met.* **110**(3), 213–217 (2000).
- [11] W. A. Gazotti, N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, M.-A. De Paoli, A. M. Fichera. *Synth. Met.* **90**(1), 31–36 (1997).
- [12] A. Mirmohseni, A. Oladegaragoze. *Synth. Met.* **114**(2), 105–108 (2000).
- [13] V.-T. Truong, P. K. Lai, B. T. Moore, R. F. Muscat, M. S. Russo. *Synth. Met.* **110**(1), 7–15 (2000).

- [14] G. Gigli, G. Barbarella, L. Favaretto, F. Cacialli, R. Cingolani. App. Phys. Lett. **75**(4), 439–441 (1999).
- [15] John Bell. Opto Laser Europe page 5 (1 1999).
- [16] N. Tessler, G. J. Denton, and R. J. Friend. Nature **382**, 695 (1996).
- [17] J. H. Schön, Ch. Kloc, A. Dodabalapur, B. Batlogg. Science **289**, 599–601 (2000).
- [18] J. H. Schön, Ch. Kloc, E. Bucher, B. Batlogg. Nature **403**, 408–410 (2000).
- [19] L. Ding, M. Jonforsen, L. S. Roman, M. R. Andersson, O. Inganäs. Synth. Met. **110**(2), 133–140 (2000).
- [20] D. Fichou, Editor. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
- [21] Dieter Grebner. Dissertation, FSU Jena (1995).
- [22] Giovanni Barbarella, Laura Favaretto, Giovanni Sotgiu, Massimo Zambianchi, Valeria Fattori, Massimo Cocchi, Franco Cacialli, Giuseppe Gigli, and Roberto Cingolani. Adv. Mat. **11**(16), 1375–1377 (1999).
- [23] Michel Belletete, Louise Mazerolle, Natalie Desrosiers, Mario Leclerc, and Gilles Durocher. Macromolecules **28**, 8587–8597 (1995).
- [24] J. P. Reyftmann, J. Kagan, R. Santus, and P. Morliere. Photochemistry and Photobiology **41**(1), 1–7 (1985).
- [25] J. C. Scaiano, R. W. Redmond, B. Mehta, J. T. Arnason. Photochemistry and Photobiology **52**(4), 655–659 (1990).
- [26] J. C. Scaiano, A. MacEachern, J. T. Arnason, P. Morand, and D. Weir. Photochemistry and Photobiology **46**(2), 193–199 (1987).
- [27] J. Kagan, I. Prakash, S. N. Dahwan and J. A. Jaworski. Photochem. Photobiol. **8**, 25–33 (1984).
- [28] T. Arnason, G. F. Q. Chan, C.-K. Wat, K. Downum, G. H. N. Towers. Photochem. Photobiol. **33**, 821–824 (1981).
- [29] Maurizio Ciofalo, Glauco Ponterini. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **83**(1), 1–6 (1994).
- [30] J. C. Scaiano, Evans, and J. T. Arnason. J. Photochem. Photobiol. B **3**, 411–418 (1989).

- [31] B. J. R. Philogène, J. T. Arnason, C. W. Berg, F. Duval, and P. Morand. *Chem. Ecol.* **12**, 891–896 (1986).
- [32] J. T. Arnason, B. J. R. Philogène, C. Berg, A. MacEachern, J. Kaminski, L. C. Leitch, P. Morand and J. Lam. *Phytochemistry* **25**, 1609–1611 (1996).
- [33] James R. Heitz and Kelsey R. Downum, Editor. *Light-Activated Pest Control*. ACS Symposium Series: Volume 616, (1995).
- [34] F. Gommers. *Nematologia* **18**, 458–462 (1972).
- [35] J. Bakker, F. J. Gommers, I. Nieuwenhuis and H. Wynberg. *J. Biol. Chem.* **254**, 1841–1844 (1979).
- [36] F. DiCosmo, G. Towers and J. Lam. *Pestic. Sci.* **13**, 589–594 (1982).
- [37] G. Louarn, J. P. Buisson, S. Lefrant, and D. Fichou. *J. Phys. Chem.* **99**, 11399–11404 (1995).
- [38] D. Beljonne, J. Cornil, J. L. Brédas, R. H. Friend. *Synth. Met.* **75**, 61–65 (1996).
- [39] G. Zerbi, B. Chierichetti, O. Ingänas. *J. Chem. Phys.* **94**(5), 4637–4645 (1991).
- [40] Mercedes Rubio, Manuela Merchan, Enrique Orti, and Björn O. Roos. *J. Chem. Phys.* **102**(9), 3580–3586 (1995).
- [41] H. Chosrovian, S. Rentsch, D. Grebner, D. U. Dahm, E. Birckner, and H. Naarmann. *Synth. Met.* **60**, 23–26 (1993).
- [42] S. Rentsch, H. Chosrovian, D. Grebner, and H. Naarmann. *Synth. Met.* **55-57**, 4740–4746 (1993).
- [43] S. Rentsch, D. V. Lap, M. Helbig, and D. Grebner. *Experimentelle Technik der Physik* **42**(1), 47–68 (1996).
- [44] D. Grebner, M. Helbig, and S. Rentsch. *J. Phys. Chem.* **99**(46), 16991–16998 (1995).
- [45] M. Helbig, J. Hein, S. Rentsch, H. Bürger, H. Hobert. *Chem. Phys.* **227**, 111–123 (1998).
- [46] M. Helbig, J. Hein, S. Rentsch. *Chem. Phys. Lett.* **312**, 415–421 (1999).
- [47] M. Helbig, A. Ruseckas, M. M.-L. Grage, E. Birckner, S. Rentsch, V. Sundström. *Chem. Phys. Lett.* **302**, 581–594 (1999).
- [48] Ralph S. Becker, J. Seixas de Melo, Antonio L. Macanita, and Fausto Elisei. *J. Phys. Chem.* **100**, 18683–18695 (1996).

- [49] Ralph S. Becker, J. Seixas de Melo, Antonio L. Macanita and Fausto Elisei. Pure & Appl. Chem. **67**(1), 9–16 (1995).
- [50] Renzo Rossi, Maurizio Ciofalo, Adriano Carpita and Glauco Pontorini. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **70**, 59–67 (1993).
- [51] P. Emele, D. U. Meyer, N. Holl, H. Port, H. C. Wolf, F. Würthner, P. Bäuerle, and F. Effenberger. Chem. Phys. **181**, 417–424 (1994).
- [52] R. Weinkauff, J. Schiedt, F. Lehrer, E. W. Schlag, S. Rentsch. submitted J. Chem. Phys.
- [53] J. Schiedt, R. Weinkauff, W. J. Knott, E. W. Schlag, S. Rentsch. submitted J. Chem. Phys.
- [54] S. Rentsch, J.P. Yang, W. Paa, E. Birckner, J. Schied and R. Weinkauff. Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 1707–1714 (1999).
- [55] Martin Klessinger, Josef Michl. *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*. VCH Weinheim, (1989).
- [56] W. Domcke and G. Stock. Adv. Chem. Phys. **100**, 1 (1997).
- [57] Regina de Vivie-Riedle. private Mitteilung.
- [58] Stingl OEG. *Setup of a Femtosecond-Ti:Sapphire Oscillator Using: CLH-1*. Austria, 2100 Korneuburg, (1995).
- [59] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett. Opt. Lett. **16**(1), 42–44 (1991).
- [60] T. Brabec, Ch. Spielman, and F. Krausz. Opt. Lett. **16**(24), 1961–1963 (1991).
- [61] T. Brabec, Ch. Spielman, P. E. Curley, and F. Krausz. Opt. Lett. **17**(18), 1292–1294 (1992).
- [62] Christian Spielmann, Peter F. Curley, Thomas Brabec, and Ferenc Krausz. IEEE J. QE **30**(4), 1100–1114 (1994).
- [63] E. J. Mayer, J. Möbius, A. Euteneuer, W. W. Rühle, R. Szipöcs. Opt. Lett. **22**(8), 528–530 (1997).
- [64] R. Szipöcs, and A. Köhazsi-Kis. Appl. Phys. B **65**, 115–135 (1997).
- [65] L. Xu, G. Tempea A. Poppe, M. Lenzner, Ch. Spielmann, F. Krausz, A. Stingl, K. Ferencz. Appl. Phys. B **65**, 151–159 (1997).

- [66] F. X. Kärtner, N. Matuschek, T. Schibli, U. Keller, H. A. Haus, C. Heine, R. Morf, V. Scheuer, M. Tilsch, and T. Tschudi. *Opt. Lett.* **22**(11), 831–833 (1997).
- [67] Jean-Claude Diels, Wolfgang Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press, (1996).
- [68] E. Brookner. *Scientific American* **2**, 252 (1985).
- [69] Donna Strickland and Gerard Mourou. *Opt. Commun.* **56**(3), 219–221 (1985).
- [70] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot, and G. Mourou. *IEEE J. QE* **24**(2), 398–403 (1988).
- [71] Jeff Squier, Georg Korn, Gerard Mourou, Gary Vaillancourt, and Marcel Bouvier. *Opt. Lett.* **18**(8), 625–627 (1993).
- [72] Jeff Squier, Francois Salin, Gerard Mourou, and Donald Harter. *Opt. Lett.* **16**(5), 324–326 (1991).
- [73] J. D. Kmetec, J. J. Macklin, and J. F. Young. *Opt. Lett.* **16**(13), 1001–1003 (1991).
- [74] C. Le Blanc, G. Grillon, J. P. Chambaret, A. Migus, and A. Antonetti. *Opt. Lett.* **18**(2), 142–142 (1993).
- [75] Koichi Yamakawa, Pay H. Chiu, Art Magana, and Jeff D. Kmetec. *IEEE J. QE* **30**(11), 2698–2706 (1994).
- [76] C. P. J. Barty, C. L. Gordon III, and B. E. Lemoff. *Opt. Lett.* **19**(18), 1442–1444 (1994).
- [77] Jianping Zhou, Chung-Po Huang, Margaret M. Murnane, and Henry C. Kapteyn. *Opt. Lett.* **20**(1), 64–66 (1995).
- [78] B. C. Stuart, M. D. Perry, J. Miller, G. Tietbohl, S. Herman, J. A. Britten, C. Brown, D. . *Opt. Lett.* **22**(4), 242–244 (1997).
- [79] A. Rundquist, C. Durfee, Z. Chang, G. Taft, E. Zeek, S. Backus, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, I. Christov, V. Stoev. *Appl. Phys. B* **65**, 161–174 (1997).
- [80] Melanie T. Asaki, Chung-Po Huang, Dennis Garvey, Jianping Zhou, Henry C. Kapteyn, and Margaret M. Murnane. *Opt. Lett.* **18**(12), 977–979 (1993).
- [81] S. H. Ashworth, M. Joschko, M. Woerner, E. Riedle, and T. Elsaesser. *Opt. Lett.* **20**(20), 2120–2122 (1995).
- [82] Andrius Baltuska, Zhiyi Wie, Maxim S. Pshenichnikov, and Douwe A. Wiersma. *Opt. Lett.* **22**(2), 104–106 (1997).

- [83] A. Baltuska, Z. Wie, M. S. Pshenichnikov, D. A. Wiersma, Robert Szipöcs. Appl. Phys. B **65**, 175–188 (1997).
- [84] I. D. Jung, F. X. Kärtner, N. Matuschek, D. H. Sutter, F. Morier-Genoud, Z. Shi, V. Scheuer, M. Tilsch, T. Tschudi, U. Keller. Appl. Phys. B **65**, 137–150 (1997).
- [85] B. E. Lemoff, and C. P. J. Barty. Opt. Lett. **18**(19), 1651–1653 (1993).
- [86] M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, O. Svelto, S. Sartania, Z. Cheng, M. Lenzner, Ch. Spielmann, F. Krausz. Appl. Phys. B **65**, 189–196 (1997).
- [87] M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, R. Szipöcs, K. Ferencz, Ch. Spielmann, S. Sartania, and F. Krausz. Opt. Lett. **22**(8), 522–524 (1997).
- [88] Charles G. Durfee III, Sterling Backus, Henry C. Kapteyn, and Margaret M. Murnane. Opt. Lett. **24**(10), 697–699 (1999).
- [89] D. M. Pennington, M. D. Perry, J. A. Britten, C. G. Brown, S. Herman, J. L. Miller, B. C. Stuart, G. Tietbohl, V. Yanovsky. A petawatt class laser irradiation system for laser-matter interactions. In *CLEO/EUROPE'98 – Technical Digest*, page 336. IEEE, (1998).
- [90] C. P. J. Barty. Time-resolved x-ray diffraction and spectroscopy with ultrafast terawatt lasers. In *CLEO/EUROPE'98 – Technical Digest*, page 349. IEEE, (1998).
- [91] G. Mourou. Appl. Phys. B **65**, 205–211 (1997).
- [92] L. Xu, Ch. Spielmann, A. Poppe, T. Brabec, F. Krausz, and T. W. Hänsch. Opt. Lett. **21**(24), 2008–2010 (1996).
- [93] B. Nikolaus, D. Grischkowsky. App. Phys. Lett. **41**(1), 1–2 (1983).
- [94] O. E. Martinez, J. P. Gordon, and R. L. Fork. J. Opt. Soc. Am. **1**(10), 1003–1006 (1984).
- [95] Oscar Eduardo Martinez. IEEE J. QE **23**(1), 59–64 (1987).
- [96] Edmond B. Treacy. IEEE J. QE **5**(9), 454–458 (1969).
- [97] M. Pessot, P. Maine and G. Mourou. Opt. Commun. **62**(6), 419–421 (1987).
- [98] Oscar Eduardo Martinez. IEEE J. QE **24**(12), 2530–2536 (1988).
- [99] C. Le Blanc, P. Curley, G. Cheriaux, G. Darpentigny, G. Hamoniaux, P. Rousseau, F. Salin, J. P. Chambaret and A. Antonetti. SPIE **2701**, 54–61.

- [100] J. P. Chambaret, C. Le Blanc, G. Chériaux, P. Curley, G. Darpentigny, P. Rousseau, G. Hamoniaux, A. Antonetti, and F. Salin. Opt. Lett. **21**(23), 1921–1923 (1996).
- [101] G. Cheriaux, P. Rousseau, F. Salin, J. P. Chambaret, Barry Walker, and L. F. Dimauro. Opt. Lett. **21**(6), 414–416 (1996).
- [102] A. Öffner. U.S. patent 3,748,015 (1971).
- [103] Akiyoshi Suzuki. Appl. Opt. **22**(24), 3943–3956 (1983).
- [104] Zhigang Zhang, Takashi Yagi, and Takashi Arisawa. Appl. Opt. **36**(15), 3393–3399 (1997).
- [105] Dimiter Georgiev. Dissertation, FSU Jena (1995).
- [106] LightConversion Ltd. *TFPA Tilted Front Pulse Autocorrelator User's Manual*, (1997).
- [107] Oscar Eduardo Martinez. Opt. Commun. **59**(3), 229–231 (1986).
- [108] R. Danielius, A. Piskarskas, P. Di Trapani, A. Andreoni, C. Solcia, and P. Foggi. Opt. Lett. **21**(13), 973–975 (1996).
- [109] Mario Hotzel. Diplomarbeit, FSU Jena (1998).
- [110] Gregor Stobrawa. Diplomarbeit, FSU Jena (1998).
- [111] Fabrizia Negri, Marek Z. Zgierski. J. Chem. Phys. **100**(4), 2571–2587 (1994).
- [112] A. Warshel and A. Lopicirella. J. Am. Chem. Soc. **103**, 4664 (1981).
- [113] Duane Birnbaum and Bryan E. Kohler. J. Chem. Phys. **95**(7), 4783–4789 (1991).
- [114] U. Nagashima, H. Fujimoto, H. Inokuchi. J. Mol. Struct. **197**, 265 (1989).
- [115] Robert Lesclaux and Jacques Jousset-Dubien. *Electron photoejection from aromatic molecules in condensed media*, chapter 9, pages 457–487. John Wiley & Sons, Inc., London, (1973).
- [116] L. E. Lyons. J. Chem. Soc. **1957**, 5001–5007 (1957).
- [117] K. D. Cadogan and A. C. Albrecht. J. Phys. Chem. **72**(3), 929–940 (1968).
- [118] S. S. Takeda, Nathan E. Houser, and R. C. Jarnagin. J. Chem. Phys. **54**(7), 3195–3206 (1971).
- [119] Michel Belletête, Nicolas Di Césare, Mario Leclerc, Gilles Durocher. Chem. Phys. Lett. **250**, 31–39 (1996).

- [120] A. Almenningen, O. Bastiansen and P. Svendsas. *Acta Chem. Scand.* **12**(8), 1671–1674 (1958).
- [121] Nicolas Di Césare, Michel Belletete, Francois Raymond, Mario Leclerc, and Gilles Durocher. *J. Phys. Chem. A* **101**, 776–782 (1997).
- [122] Christopher H. Evans and J. C. Scaiano. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2694–2701 (1990).
- [123] R. Colditz, D. Grebner, M. Helbig, and S. Rentsch. *Chem. Phys.* **201**, 309–320 (1995).
- [124] Duane Birnbaum, Bryan E. Kohler. *J. Chem. Phys.* **90**(7), 3506–3510 (1989).
- [125] V. Wintgens, P. Valat, and F. Garnier. *J. Phys. Chem.* **98**, 229–232 (1994).
- [126] Fabrice Charra, Denis Fichou, Jean-Michel Nunzi and Nicola Pfeffer. *Chem. Phys. Lett.* **192**(5,6), 566–570 (1992).
- [127] Yoshihiko Kanemitsu, Katsunori Suzuki, Yasuaki Masumoto, Yoshimasa Tomiuchi, Yotaro Shiraishi, and Masami Kuroda. *Phys. Rev. B* **50**(4), 2301–2305 (1994).
- [128] Aiping Yang, Stephen Hughes, Masami Kuroda, Yotaro Shiraishi, Takayoshi Kobayashi. *Chem. Phys. Lett.* **280**, 475–480 (1997).
- [129] Nicholas J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, Sausalito, (1991). Energy Gap Law for Internal Conversion.
- [130] G. Lanzani, M. Nisoli, S. DeSilvestri, R. Tubino. *Chem. Phys. Lett.* **251**, 339–345 (1996).
- [131] H. E. Lessing and A. Von Jena. Continuous picosecond spectroscopy of dyes. In M. L. Stitch, editor, *Laser Handbook*, pages 753–746. North-Holland, (1979).
- [132] B. Thémans, W. R. Salaneck, and J. L. Brédas. *Synth. Met.* **28**, 359–364 (1989).
- [133] Duane Birnbaum, Denis Fichou, and Bryan E. Kohler. *J. Chem. Phys.* **96**(1), 165–169 (1992).
- [134] H. E. Lessing, E. Lippert and W. Rapp. *Chem. Phys. Lett.* **7**(2), 247–253 (1970).
- [135] Xiao Long, Andrew Malinowski, Donal D. C. Bradley, Mike Inbasekaran, Edmund P. Woo. *Chem. Phys. Lett.* **272**, 6–12 (1997).
- [136] Vinh Doan, Vu Tran, Benjamin J. Schwartz. *Chem. Phys. Lett.* **288**, 576–584 (1998).
- [137] F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, A. J. Heeger. *Science* **273**, 1833 (1996).

-
- [138] C. Zenz, W. Graupner, S. Tasch, G. Leising, K. Müllen, U. Scherf. App. Phys. Lett. **71**, 2566 (1997).
- [139] S. V. Frolov, W. Gellermann, M. Ozaki, K. Yoshino, Z. V. Vardeny. Phys. Rev. Lett. **78**, 729 (1997).
- [140] G. Kranzelbinder, M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, G. Lanzani, K. Müllen, U. Scherf, W. Graupner, G. Leising. App. Phys. Lett. **71**, 2725 (1997).
- [141] R. H. Dicke. Phys. Rev. **93**(1), 99–110 (1954).
- [142] R. Bonifacio, L. A. Lugiato. Phys. Rev. A **11**(5), 1507–1521 (1975).
- [143] G. R. Fleming, A. E. W. Knight, J. M. Morris, R. J. Robbins and G. W. Robinson. Chem. Phys. **23**, 61–70 (1977).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die in vielfältiger Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Frau Prof. Dr. Sabine Rentsch für die interessante Aufgabenstellung, die stets sehr gute Betreuung, ihre ständige Diskussionsbereitschaft sowie für das in mich gesetzte Vertrauen
- Herrn Dr. Ji-Ping Yang für die konstruktive gemeinsame Arbeit bei der Planung und Durchführung vieler Experimente sowie für anregende und hilfreiche Diskussion bei der Interpretation der Ergebnisse
- Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Rentsch, besonders Dipl.-Phys. Matthias Helbig, Dr. Joachim Hein und Dipl.-Phys. Mario Hotzel für anregende Diskussionen und die kollegiale Arbeitsatmosphäre
- Herrn Dr. Dao Van Lap für die experimentelle Hilfe während der Einarbeitungszeit und den entscheidenden Phasen des Aufbaus des Laseroszillators und des regenerativen Verstärkers
- Dipl.-Phys. Jens Philipps, Dipl.-Ing. Thomas Töpfer und vielen weiteren Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Sauerbrey für die Unterstützung mit Laborausrüstung
- Dr. Heinrich Buchenau und Dr. Andreas Assion aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Gerber an der Universität Würzburg für praktische „Tipps und Tricks“ beim Aufbau eines fs-Lasersystems
- Herrn K. Rühle und Herrn R. Kind für häufige und langwierige Arbeiten an der Steuerelektronik des Lasersystems („die schwarze Kiste“) und für die Anpassung des Energiemesssystems
- Den Werkstätten der PAF, besonders Herrn Barth, Herrn Klumbies und allen Mitarbeitern aus der Mechanik-Werkstatt für die stets passgenaue Ausführung vieler Maßanfertigungen und Spezialteile
- Frau Rauschelbach, Frau Koß, Frau Triebel und Frau Hein im Sekretariat des Instituts für Optik und Quantenelektronik, für die große Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft bei administrativen Problemen aller Art.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, daß ich die vorliegenden Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quellen gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Mit Frau Prof. Dr. Sabine Rentsch wurden regelmäßig der Fortgang der Arbeit und die gewonnenen Ergebnisse und ihre Deutung diskutiert.
2. Herr Dr. Dao Van Lap war beim Aufbau des fs-Lasersoszillators und der ersten Version des regenerativen Verstärkers behilflich.
3. Herr Dr. Ji-Ping Yang unterstützte mich von 1997 bis Juli 1999 bei der Durchführung der zeitaufgelösten Messungen und stand für Diskussionen während der Auswertung der Ergebnisse zur Verfügung.
4. Die Ergebnisse zweier Diplomarbeiten, die an dem Lasersystem von Dipl.-Phys. Mario Hotzel und Dipl.-Phys. Marius Eidenas bearbeitet wurden, wurden genutzt, um einzelne Komponenten zu optimieren und um das Messprogramm für die Detektion mit Photodioden zu entwickeln.
5. Herr K. Rühle und Herr R. Kind haben als Elektroniker unseres Instituts während des Aufbaus des Lasersystems durch eigene Entwicklungen und Modifikationen vorhandener Elektroniken dazu beigetragen, daß die zeitliche Koordinierung der einzelnen Laser und Detektoren gewährleistet blieb.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt. Ich versichere ehrenwörtlich, daß ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.